I.

Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.

II.

Über die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und von Bromcyan allein auf Dimethyl- und Diaethylanilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität zu Basel

vorgelegt von

Wilhelm Noerr

aus München.

München 1899.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

I.

Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.

II.

Über die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und von Bromcyan allein auf Dimethyl- und Diaethylanilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität zu Basel.

vorgelegt von

Wilhelm Noerr

aus München.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

München 1899.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Seinen teuren Eltern

in Dankbarkeit und Liebe gewidmet

vom Verfasser.

I.

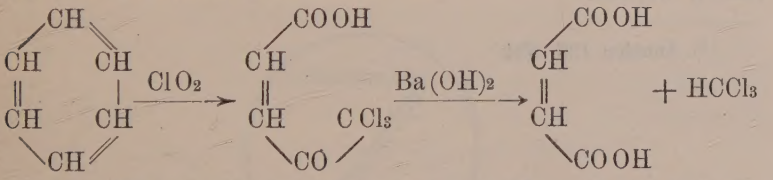
Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.

INHALT:

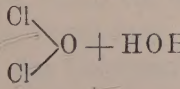
Einleitung.
Darstellung von Chlormonoxyd.
Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol.
Nachweis eines mehrfach gechlorten Chinons.
Nachweis von gebildetem Phenol.
Nachweis von gebildetem 2—4—6 Trichlorphenol.
Besprechung eines der Formel $C_6 H_6 Cl_4 O$ entsprechenden Körpers.
Nachweis von entstandenem α-Benzolhexachlorid.
Nachweis von entstandenem β-Benzolhexachlorid.
Zusammenstellung der Resultate.

Einleitung.

Das Benzol ist bekanntlich eine gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähige Verbindung. Die Fälle sind wenig zahlreich, in denen man direkt aus Benzol durch Oxydation zu Verbindungen der Fettreihe gelangt ist. Und wo das geglückt war, fand man in der Regel die letzten Abbauprodukte organischer Substanz, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure. Um so bemerkenswerter ist ein Fall, wobei das Kohlenstoffskelett des Benzols bei diesem Übergange im wesentlichen erhalten geblieben ist. Wird Benzol und chlorsaures Kali mit konzentrierter Schwefelsäure oder, mit anderen Worten, mit Chlordioxyd behandelt, dann geht es unter Verlust eines Kohlenstoffatomes in die sogenannte Trichlorphenomalsäure, die Trichloracetylacrylsäure über, welche durch Barytwasser weiter in Chloroform und Maleïnsäure gespalten werden kann, was für ihre Konstitution beweisend ist.



Der Gedanke lag nicht ferne, zu prüfen, ob ein anderes Oxyd des Chlors, das Chlormonoxyd Cl_2O, bei Abwesenheit von Wasser, vielleicht in ähnlicher Weise zu wirken vermöchte. Chlormonoxyd ist das Anhydrid der unterchlorigen Säure, in welche es auch beim Einleiten in Wasser sofort übergeht:



Während die Gewinnung des Anhydrids eine recht mühselige und leicht missglückende Operation darstellt, ist die Bereitung der unterchlorigen Säure in wässeriger Lösung durch Schütteln von Quecksilberoxyd mit Chlorwasser ein sehr einfaches Verfahren. Das mag auch der Grund sein, warum die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol längst untersucht worden ist. Carius[1]) hat dabei eine als Phenosetrichlorhydrin bezeichnete Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_9Cl_3O_3$ erhalten, die durch Anlagerung dreier Moleküle unterchloriger Säure an die drei Doppelbindungen des Benzols entstanden sein kann,

$$C_6H_6 + 3ClOH = C_6H_9Cl_3O_3$$

und die durch Sodalösung unter Ersatz dreier Chloratome durch Hydroxyle in eine süsse, zuckerartige aber amorphe und deshalb noch wenig untersuchte Verbindung von der Formel $C_6H_{12}O_6$ verwandelt werden konnte:

$$C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3HCl.$$

Ob das Unterchlorigsäureanhydrid, das Chlormonoxyd, ähnlich wirken, oder aber sich mehr als Oxydationsmittel wie das Chlordioxyd bethätigen würde, war von vorneherein nicht zu entscheiden. Das konnte nur durch das Experiment ermittelt werden.

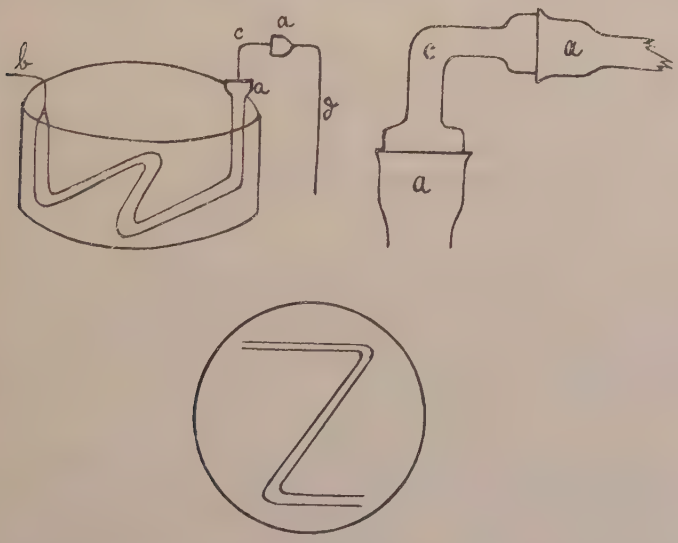
---

[1]) Annalen 136. 324.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Chlormonoxyds.

Das Chlormonoxyd wurde in der Weise dargestellt, dass reines trockenes Chlor (aus der Chlorbombe) bei 0° über bei 100° getrocknetes, frisch gefälltes Quecksilberoxyd geleitet wurde. Das Quecksilberoxyd befand sich in einem Glasrohre (siehe beifolgende Zeichnung), welches aus einem Z förmig ge-



bogenen horizontalen Teile und zwei senkrechten Schenkeln bestand, deren einer durch ein röhrenförmiges Kniestück b mit der Chlorquelle in Verbindung gesetzt wurde, während der andere, aus dem das Chlormonoxyd austreten sollte, mittels

eines Kniestückes c und zweier Glasschliffe a mit einem rechtwinklig gebogenen Rohre d in Verbindung stand, aus welchem das Chlormonoxyd in Reagensröhren geleitet werden konnte. Kork und Kautschuk müssen an Apparaten zur Bereitung von Chlormonoxyd wegen der Explosionsgefahr vermieden werden. Der ganze Apparat stand in einem Glas- oder emaillierten Blechgefässe, das während der Operation mit Eis beschickt wurde.

Einwirkung des Chlormonoxyds auf Benzol.

Das auf eben beschriebene Weise dargestellte Chlormonoxyd wurde nun in langsamem Strome während $1^1/_2$ Stunden durch je 20 g inaktiven d. h. thiophenfreien Benzols in einem grösseren Reagensglase unter Eiskühlung im Dunkeln (Bedeckung mit schwarzem Tuche) geleitet, und dieser Vorgang mit etwa 500 g Benzol durchgeführt. Das Chlormonoxyd wurde sofort unter Grünfärbung der Flüssigkeit und — wenn nicht gekühlt wurde — starker Erwärmung absorbiert. Nach 5—10 Minuten trübte sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenen Wassertröpfchen. Bei Beendigung der Reaktion hatte sich etwa $^1/_2$ cc wässeriger Schichte unter jeder Benzollösung angesammelt.

Ein Kontrollversuch mit reinem Chlor zeigte, dass dieses beim Durchleiten durch inaktives Benzol unter denselben Bedingungen wie Chlormonoxyd, bei 0° und im Dunkeln, so gut wie gar nicht einwirkt, denn beim Abdunsten des Benzols blieb fast kein Rückstand zurück.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde sodann im Vacuum eingedunstet, bis das überschüssige Benzol entfernt und der Geruch nach Chlor völlig verschwunden war. Zurück blieb ein dicker, brauner Syrup, in dem sich nach einiger Zeit ziemlich viel Krystalle ausschieden. Die ganze Masse wurde nun mit nicht zu viel kaltem Alkohol digeriert. Der Syrup ging dabei zum Teil in Lösung, während eine grössere Menge einer weissen krystallinischen Masse (33,74 g) ungelöst blieb. Diese

krystallinische Masse liess sich durch Wasserdampf in einen flüchtigen (26,79 g) und einen nicht flüchtigen Teil (6,95 g) trennen. Zur besseren Übersicht bezeichne ich den in Alkohol löslichen Syrup mit A, die in Alkohol unlösliche Krystallmasse mit B.

I. Verarbeitung von A (Syrup).

Die alkoholische Lösung des Syrups wurde auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und nun die ganze Syrupmasse mit Chloroform behandelt und zwar zuerst mit 30 cc. Ich liess 3 Stunden stehen, fügte nochmals 30 cc Chloroform hinzu und überliess die Lösung nun während der Nacht sich selbst. Nach ungefähr 12stündigem Stehen saugte ich die Lösung von den zurückgebliebenen Krystallen ab. Dieselben waren jedoch von so geringer Menge, dass von ihrer Untersuchung Abstand genommen wurde. Das Filtrat befreite ich von Chloroform durch Erhitzen auf dem Wasserbade, was 5 Stunden in Anspruch nahm. Das nach Entfernen des Chloroforms zurückbleibende braune Harz rührte ich nun mit heissem Wasser an, goss das Ganze in einen Kolben und behandelte mit Wasserdampf, um allenfalls vorhandene Phenole, Chlorphenole, Chinone u. a. m. abzutreiben. Die Destillation trieb ich so weit, bis das Destillat nur noch eine schwache Trübung zeigte, was 32½ Stunden währte. Das ganze Destillat bestand aus 29 l Wasser, mit dem anfangs eine ölige Masse, später ein farbloser krystallinischer Körper übergegangen war.

Die Weiterverarbeitung des Destillates bezeichne ich mit a, die des Kolbenrückstandes mit b.

a) Verarbeitung des Destillates.

Sämtliche 29 l Wasser saugte ich zunächst an der Pumpe ab, um den darin suspendierten krystallinischen Körper zu gewinnen, sättigte dann das Filtrat mit Kochsalz und zog die mit Salz gesättigte Lösung zur Gewinnung des darin suspendierten und gelösten Öles wiederholt mit Äther aus,

hob den Äther von der Salzlösung ab, die einer weiteren Untersuchung nicht unterworfen wurde. Die ätherische Lösung, im ganzen 3 l, erwärmte ich nun auf dem Wasserbade unter Anwendung eines absteigenden Kühlers, bis aller Äther entfernt war. Das zurückbleibende braune Öl ward hierauf mit den auf dem Saugtrichter verbliebenen Krystallen vereinigt. Diese Mischung konnte nach meiner Ansicht unter anderem Phenol und Chlorphenole, sowie Chinon und Chlorchinone enthalten. Zur Trennung der Phenole von den Chinonen sollten die letzteren durch Schwefeldioxyd zunächst in Hydrochinone verwandelt und durch Wasserdampfdestillation die flüchtigen Phenole von den nicht flüchtigen Hydrochinonen getrennt werden. Die Hydrochinone sollten schliesslich durch Oxydation wieder in Chinone übergeführt werden. Die aus Öl und Krystallen bestehende Masse wurde daher in möglichst wenig Äther gelöst und diese Lösung durch Ausfliessenlassen aus einer Kapillaren in 1 l Wasser emulsionsartig verteilt. Hierauf wurde 2 Stunden lang ein kräftiger Strom von Schwefeldioxyd eingeleitet und nun die schwefelige Säure haltige Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das überdestillierende Wasser war mit gelblichen Öltropfen gemengt, die nach kurzer Zeit von selbst erstarrten. Ich trieb die Destillation so weit, bis das Destillat nur mehr eine ganz schwache Trübung aufwies. Die ganze Operation währte 11 Stunden, während welchen 6 l Flüssigkeit abdestillierten.

Verarbeitung des Kolbenrückstandes.

Derselbe konnte Hydrochinon und dessen Chlorsubstitutionsprodukte enthalten. Um für ihr Vorhandensein ein sicheres Merkmal zu haben, wandelte ich dieselben in Chinone um durch Oxydation mit Eisenchlorid. Ich versetzte zu dem Zwecke den Kolbenrückstand mit 30 g Eisenchlorid und behandelte ihn mit Wasserdampf. Ich fing 100 cc der überdestillierenden, wässerigen Flüssigkeit auf, welche jedoch vollständig farblos geblieben war; sättigte nun das Destillat mit

Kochsalz, schüttelte mit Äther kräftig durch, hob im Scheidetrichter ab und vertrieb den Äther auf dem Wasserbade. Zurück blieb eine kleine Menge eines gelben Körpers, der den charakteristischen Geruch des Chinons aufwies. Die Quantität des als Chinon bezeichneten Körpers war jedoch zu gering, als dass auf eine Untersuchung weiter hätte eingegangen werden können. Immerhin war jedoch auf diese Weise der Nachweis geliefert, dass durch Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol kleine Mengen des letzteren zu Chinon oder Chlorchinon oxydiert werden.

Verarbeitung des Destillates.

Ich sättigte das ganze Destillat mit Kochsalz, ätherte alsdann aus und trieb den Äther auf dem Wasserbade mit vorgelegtem Kübler ab. Im Kolben blieben 35 g eines braunen Öles. Da schon der Augenschein lehrte, dass dieses Öl ein Gemenge verschiedener Substanzen (Phenol mit Chlorphenolen und Benzolhexachlorid) sei, so baute ich ein Trennungsverfahren auf, das auf folgenden Thatsachen fusste:

1. Höher gechlorte Phenole werden von Sodalösung unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst.

2. Phenol, Mono- und Dichlorphenol verhalten sich Sodalösung gegenüber indifferent, werden aber mit Natronlauge extrahiert.

3. Gebildetes Benzolhexachlorid ist in Soda sowie Natronlauge unlöslich.

Ich schüttelte nun zunächst die 35 g braunen Oeles mit 50 cc Aether durch. Hiebei schied sich ein weisses Pulver ab, dessen Schmelzpunkt bei 157° lag und das 1,12 g wog.

Zur ferneren Orientierung bezeichne ich das bei 157° schmelzende Pulver als „in Äther unlöslicher Teil“ zum Unterschied von dem „in Äther löslichen Anteil, welcher Phenol und gechlorte Phenole enthielt.

In Äther unlöslicher Teil.

Nachdem ich diesen verschiedenen Löslichkeitsversuchen unterworfen hatte, fand ich als am zweckmässigsten zur Reinigung heissen Alkohol. Ich löste deshalb die ganze Menge des Pulvers in heissem Alkohol; aus der erkalteten Lösung schieden sich farblose Rhomboëder ab, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 157° lag. Das Gewicht des reinen Körpers betrug 1 g.

Von diesem Körper bestimmte ich nun den Gehalt an Chlor, Wasserstoff und Kohlenstoff, wobei sich folgende Werte ergaben:

1. 0,0751 g gaben 0,0709 g CO_2 und 0,0201 g H_2O.
2. 0,919 „ „ 0,2714 „ AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_6Cl_6$:
1.	2.	
C 25,74%		24,74%
H 2,98%		2,40%
Cl.	73,23%	73,19%

Die gefundenen Werte stimmen auf Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$. Da auch der Schmelzpunkt des von mir isolierten Körpers mit dem des α-Isomeren der genannten Verbindung übereinstimmte, so habe ich die untersuchte Substanz als α-Benzolhexachlorid erkannt.

In Äther löslicher Anteil.

Die von dem α-Benzolhexachlorid durch Absaugen getrennte ätherische Lösung wurde während einer halben Stunde mit 20 cc konzentrierter Sodalösung im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Auf diese Weise erhielt ich mehrfach gechlorte Phenole, vom Trichlorphenol aufwärts, in Lösung, während Phenol, sowie Mono- und Dichlorphenol im Aether gelöst bleiben mussten. Nachdem die beiden Schichten sich vollständig getrennt, hob ich die untere, sodahaltige, ab. Ihre

Besprechung findet sie unter „Verarbeitung auf Trichlorphenol.“

Die nach Abtrennung der Sodalösung restierende ätherische Lösung versetzte ich mit 20 cc konzentrierter Natronlauge und schüttelte beide Lösungen während einer halben Stunde im Scheidetrichter durch, wobei sich der Äther bis zum Sieden erhitzte. Nach Ablauf der angegebenen Zeit hob ich die ätherische Schichte von der alkalischen ab. Die so von Phenolen und gechlorten Phenolen getrennte ätherische Lösung ward vom Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade befreit und hinterliess ein braunes Oel, das unter „Untersuchung des in Sodalösung und Natronlauge unlöslichen Öles“ zur Sprache kommen wird.

Die alkalische Lösung wurde in folgender Weise weiter untersucht:

Ich säuerte die Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure im Überschusse an und leitete durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf. Von dem Destillat, das von Krystallen durchsetzt war, fing ich ca. 50 cc auf. Bei einer Uhrglasprobe fand ich, dass die ausgeschiedenen Krystalle sich unter Kohlensäureentwicklung in Soda auflösten, also wohl aus Trichlorphenol bestehen mussten, das bei der früheren Behandlung der ätherischen Lösung durch Sodalösung dem Äther nicht entzogen worden war. Um dieses nun von möglicherweise beigemengtem Phenol, Mono- und Dichlorphenol zu trennen, sättigte ich die 50 cc wässerigen Destillates mit Natriumkarbonat und ätherte die klare Lösung aus. Der Äther hinterliess nach dem Abtreiben weisse Krystalle, die sich wiederum unter Kohlensäureentwicklung ohne Rückstand in Soda auflösten. Daraus war zu schliessen, dass sich Trichlorphenol einer Ätherlösung durch Soda nur unvollständig entziehen lasse, offenbar deshalb, weil sein Natriumsalz als das Salz einer schwachen Säure in wässeriger Lösung zum grossen Teil hydrolytisch gespalten ist. Ferner durfte ich aus der vollständigen Löslichkeit der Krystalle in Soda schliessen, dass Mono- und Dichlor-

phenol gar nicht, das in Wasser ziemlich lösliche Phenol jedenfalls nicht in grösserer Menge vorhanden sein konnte.

Die Trennung von Trichlorphenol von möglicherweise vorhandenem Phenol führte ich nunmehr auf Grund der verschiedenen Löslichkeit beider in Wasser aus. Die aus dem Äther erhaltenen Krystalle wurden wieder mit der Sodalösung vereinigt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf übergetrieben. Das wässerige Destillat wurde von ausgeschiedenem Trichlorphenol abfiltriert, der Filterrückstand mit dem früher gewonnenen Trichlorphenol vereinigt und zusammen verarbeitet; das Filtrat dagegen auf Phenol geprüft. Eisenchlorid gab damit eine Violettfärbung (Trichlorphenol gibt mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische gelbgrüne Färbung), Bromwasser eine weisse Fällung von 2—4—6 Tribromphenol $C_6H_2(OH)Br_3$ oder sogenanntes Tribromphenolbrom (Tetrabromhexadienon) $C_6H_2OBr_4$ (0,18 g). Phenol war dadurch in der That, wenn auch nur in Spuren, nachgewiesen.

Verarbeitung auf Trichlorphenol.

Die Sodalösung versetzte ich mit so viel konzentrierter Salzsäure, bis saure Reaktion eintrat und filtrierte die ausgeschiedenen braunen Krystalle ab. Das Filtrat ward nicht berücksichtigt. Die Krystalle brachte ich mit etwas Wasser in ein kleines Kölbchen und leitete Wasserdampf hindurch. Aus dem wässerigen Destillate schieden sich kleine farblose Krystalle ab. Ich sättigte deshalb mit Kochsalz, um eine vollständige Abscheidung des krystallisierten Körpers zu erhalten, schüttelte sodann tüchtig mit Äther aus, trieb diesen ab und erhielt als Rückstand eine weisse krystallinische Masse, die noch etwas bräunlich gefärbt war. Ich behandelte daher nochmals mit Sodalösung, filtrierte die Lösung und fällte den Körper aus dem klaren Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Auf diese Weise erhielt ich das gewünschte Produkt in vollständig farblosem Zustande. Nachdem das eben beschriebene

Reinigungsverfahren noch dreimal wiederholt worden war, erhielt ich 0,2 g eines weissen krystallinischen Körpers vom Schmelzpunkt 68—69°, den ich durch die weitere Untersuchung als 2—4—6 Trichlorphenol erkannte. Zu diesen 0,2 g Trichlorphenol kamen noch 0,5 g desselben Körpers hinzu, die, wie vorhin ausgeführt worden ist, bei der weiteren Untersuchung des von Sodalösung nicht, dagegen von Natron aufgenommenen Anteils der Chlorphenole erhalten worden war. Dieses Gesamtgewicht von 0,7 g Trichlorphenol krystallisierte ich aus tief siedendem Ligroin um. Nach wiederholter Krystallisation lag der Schmelzpunkt scharf bei 69°, während Chaudelan[1]) den Schmelzpunkt des 2—4—6 Trichlorphenols bei 67—68° bestimmte. Durch das öftere Umkrystallisieren war die Menge der verfügbaren Krystalle auf 0,3 g zusammengeschmolzen. Davon bestimmte ich den Chlorgehalt wie folgt nach Carius:

0,0819 g Substanz gaben 0,1722 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2Cl_3 \cdot OH$:
Cl 52,01%	53,88%

Da die Analyse nur einen annähernd auf Trichlorphenol stimmenden Wert ergeben hatte, und ich den kleinen Substanzrest nicht bei einem zweiten möglichen Misserfolg der Analyse opfern wollte, wurden zur weiteren Identifizierung des als Trichlorphenol angesprochenen Körpers folgende Versuche angestellt, deren Ergebnis neben der Halogenbestimmung und dem gefundenen Schmelzpunkt für die Richtigkeit meiner Annahme zeugten.

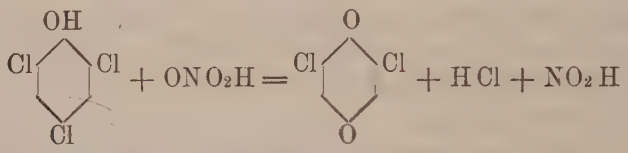
Trichlorphenol gibt nach Laurent,[2]) mit konzentriertem Ammoniak übergossen, ein in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser sehr leicht lösliches Salz. Silbernitrat zu dieser ammoniakalischen Lösung gesetzt, fällt einen zeisiggelben Niederschlag von amorpher Konsistenz.

---

[1]) Beilstein 3. Aufl. II. 670.
[2]) Beilstein 3. Aufl. II. 670.

Eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, liefert nach einigem Stehen einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Der von mir isolierte Körper ergab, in obiger Weise behandelt, genau dieselben Reaktionen, ebenso war der Versuch, ihn in 2—6 Dichlorchinon überzuführen, nach der Methode von Faust[1]) von Erfolg begleitet. Die Bildung von Dichlorchinon aus Trichlorphenol geht unter Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure vor sich nach folgender Gleichung:



Ich löste nach der Vorschrift von Faust den von mir dargestellten Körper in mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure, fällte das Einwirkungsprodukt durch Wasser aus und krystallisierte es wiederholt aus heissem Alkohol um, wobei sich gelbe Nadeln ausschieden, die den charakteristischen Chinongeruch zeigten. Eine weitere Untersuchung war unmöglich, da die Menge der Krystalle zu gering war. Jedoch berechtigte die eben angeführte Chinonbildung, der Schmelzpunkt und das Analysenresultat zu der Annahme, dass sich 2—4—6 Trichlorphenol durch Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol gebildet hatte.

Untersuchung des in Sodalösung und Natronlauge unlöslichen Öles.

Das Gewicht des braunen Rohöles betrug 17 g. Da ich die Beobachtung machte, dass dem Rohöl durch Zerreiben mit Natronlauge ein Teil des färbenden Bestandteiles entzogen werde, so brachte ich die ganze Menge desselben in eine Reibschale, übergoss es mit verdünnter Natronlauge und mengte durch Reiben Öl und Lauge innig miteinander. Nach Ablauf

[1]) Annalen 149. 153.

einer Stunde wurde die Emulsion im Scheidetrichter mit Äther durchgeschüttelt. Die Natronschichte, welche braune Farbe angenommen hatte, wurde abgelassen und nicht weiter berücksichtigt. Aus der ätherischen Schichte hingegen blieb nach dem Abdunsten des Äthers ein gelbes Öl zurück, das von einer Krystallmasse durchsetzt war. Ich saugte das Öl auf einem kleinen Trichter ab, trocknete den Filterrückstand auf Thon und fand den Schmelzpunkt zu 280°. Durch zu geringe Menge dieses Körpers war ich leider an einer weiteren Untersuchung desselben gehindert, doch vermute ich nach dem hohen Schmelzpunkt in demselben β-Benzolhexachlorid. Aus dem abgesaugten Öle schieden sich nach längerem Stehen nochmals 0,55 g Krystalle ab vom Schmelzpunkt 125—146°. Sie erwiesen sich nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol dem Schmelzpunkt 157° zu Folge als α-Benzolhexachlorid $\alpha C_6H_6Cl_6$. Das von α- und β-Benzolhexachlorid befreite Öl, das 5 g wog, unterwarf ich nun der fraktionierten Destillation im Vacuum, welche folgendes Resultat ergab:

	1.	2.	3.	4.	5.
Siedepunkt .	119—129°	129—149°	149—169°	169—179°	179—270°
Badtemp. .	154—169°	169—185°	185—206°	206—214°	214—230°
Barometerst.	15 mm	15 mm	15 mm	15 mm	15 mm
Gewicht . .	1,1 g	0,6 g	0,85 g	0,35 g	1 g
	farblos	gelblich	gelblich	gelblich	gelb

Alle fünf Fraktionen stellte ich während 14 Tagen in Eis, um schneller ein Erstarren derselben herbeizuführen. Nur die fünfte Fraktion entsprach meinem Wunsche, weshalb ich die übrigen vier vernachlässigte. Die aus der fünften Fraktion sich ausscheidende Krystallmasse presste ich auf Thon ab und bestimmte den Schmelzpunkt des weissen Körpers bei 84—115°. Gewicht des Rohkörpers 0,7 g. Nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 100—102°, jedoch musste von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand genommen werden, da die vorgelegenen Mengen zu gering waren.

b) Verarbeitung des Kolbenrückstandes.

Dieser war durch Wasserdampfbehandlung des in Alkohol löslichen Syrups A erhalten worden. Er wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade von Feuchtigkeit befreit und der so erhaltene braune Harzkuchen der näheren Untersuchung unterworfen.

Ich stellte das fein zerriebene braune Pulver zur vollständigen Entfernung von Feuchtigkeit noch während 24 Stunden in den Exsikkator. Der Schmelzpunkt der so getrockneten Substanz lag bei ungefähr 70°, das Gewicht derselben betrug 61 g. Ein Vorversuch ergab, dass der Körper in Eisessig löslich war, aus welcher Lösung er alsdann durch Wasserzusatz in fester Form und mit weisser Farbe ausfiel. Ich löste daher die Gesamtmenge in warmem Eisessig und liess die Lösung in feinem Strahle durch eine Kapillarröhre in circa 2 l Wasser unter beständigem Umrühren einfliessen. Das ausgefällte Produkt wurde abgesaugt und vom Wasser befreit. Diese Reinigungsmethode wiederholte ich unter Anwendung immer frischen Eisessigs dreimal. Nach dem drittmaligen Fällen wusch ich den Nutschenrückstand so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende keine saure Reaktion mehr erkennen liess und presste dann die gereinigte Substanz auf Thon ab; in trockener Form wog sie 43 g.

Die Substanz war schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und besonders in Schwefelkohlenstoff; so gut wie unlöslich dagegen in Ligroin und in wässerigen, neutralen, saueren und alkalischen Flüssigkeiten. Beim Eindunsten ihrer Lösungen wurde sie stets in amorpher Form zurückerhalten. Rauchende Salpetersäure färbte sich beim Erhitzen rotbraun und löste den Körper ganz auf. Teilweise beim Erkalten, vollständig bei Wasserzusatz schied sich ein farbloser, aber amorpher, stickstoffreier Körper, wahrscheinlich die unveränderte Substanz, aus. Die ursprüngliche Substanz sinterte etwa bei 56° und

war bei 70—75° zu einer gelben, klaren Flüssigkeit geschmolzen; gegen 200° begann sie sich unter schwacher Gasentwicklung und stärkerer Bräunung zu zersetzen.

Den eben isolierten amorphen Körper untersuchte ich nun, da ich ihn nicht weiter reinigen konnte, auf seinen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, und da eine Probe auf Halogen positives Resultat aufwies, auch auf Chlor. Die gefundenen Werte sind folgende:

1. 0,1528 g gaben 0,1696 g CO_2 und 0,0376 g H_2O.
2. 0,1917 „ „ 0,2115 „ „ „ 0,0469 „ „
3. 0,1258 „ „ 0,3142 „ AgCl.
4. 0,0655 „ „ 0,1621 „ „

	Gefunden:				Berechnet für $C_6H_6Cl_4O$:
	1.	2.	3.	4.	
C	30,27	30,08 %			30,51 %
H	2,37	2,72 „			2,54 „
Cl			61,92	61,52 %	60,17 „

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht also annähernd der Formel $C_6H_6Cl_4O$. Es muss zugegeben werden, dass diese Annahme hinsichtlich des Chlorgehaltes eine Unsicherheit in sich schliesst, was darauf zurückzuführen ist, dass der Körper amorph, und deshalb keine Merkmale für seine völlige Reinheit vorhanden sind. Für die Formel $C_6H_6Cl_4O$ spricht andernfalls besonders der Umstand, dass sie sich sehr wohl mit der Entstehung des Körpers aus Benzol und Chlormonoxyd in Übereinstimmung bringen lässt:

$$C_6H_6 + Cl_2O + Cl_2 = C_6H_6Cl_4O.$$

Zunächst versuchte ich nun die Molekulargrösse des Körpers nach Beckmann aus der Gefrierpunktserniedrigung seiner Eisessiglösung zu bestimmen:

	1.	2.
Angewandte Substanz	0,1789 g	0,3499 g
Gewicht des Eisessigs	18,2565 „	18,4354 „
Depression	0,135°	0,262°.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_6Cl_4O$:
	1.	2.	
Molekulargewicht	281	280	236

Die Übereinstimmung des gefundenen mit dem für $C_6H_6Cl_4O$ berechneten Molekulargewichtes ist keine gute; immerhin zeigt die Bestimmung ganz genau, dass es sich hier nur um die einfache Molekulargrösse handeln kann, um so mehr, als der Körper aus der Eisessiglösung durch Wasserzusatz unverändert wiedergewonnen werden kann.

Meine Bestrebungen, auch über die rationelle Zusammensetzung des Körpers $C_6H_6Cl_4O$ Klarheit zu gewinnen, waren nicht von Erfolg begleitet.

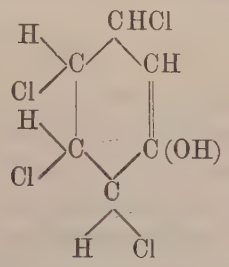
Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und von Natriumäthylat in Alkohol wurde das Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens zum Teil herausgenommen. Die entstandenen öligen Reaktionsprodukte liessen aber weder ihrer Menge noch ihrer Beschaffenheit nach eine weitere Untersuchung zu.

Mehr Aussicht auf Erfolg schien die nähere Untersuchung der Vacuumdestillation der Substanz zu versprechen. Wird sie (wegen des starken Aufschäumens) in einem grösseren Fraktionskolben im Vacuum erhitzt, so geht erst weit über dem Zersetzungspunkte bei einer Temperatur von etwa 350° ein schwer flüssiges gelbes Öl über, dessen Dampf etwa 250° zeigt. Dieses Öl lässt sich bei erneuerter Vacuumdestillation in folgende Fraktionen zerlegen:

	1.	2.
Siedepunkt der Substanz	90,92°	185—200°
Temperatur des Bades	108—112°	205—225°
Barometerstand	15 mm	14 mm.

Beide Fraktionen scheinen auch unter gewöhnlichem Drucke (725 mm) unzersetzt zu sieden; die erste fast konstant bei 199—201° (uncorr.), die zweite nach einem beträchtlichen Vorlaufe bei 305—310°. Leider war auch hier die Menge zur weiteren Untersuchung zu gering.

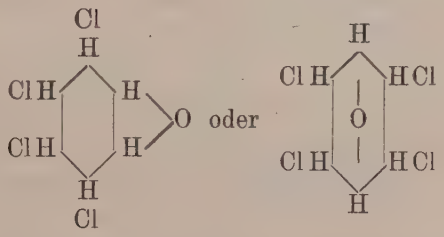
Über die Konstitution des Körpers lassen sich daher nur Vermutungen aufstellen. Nimmt man an, dass der hexacarbocyclische Kern des Benzols erhalten geblieben ist, dann kann der Sauerstoff nur als Hydroxyl- oder Ketonsauerstoff oder als ätherartig gebundener Sauerstoff darin gebunden sein. Die Verbindung wäre im ersten Falle als eines der möglichen Tetrachlorcyclohexenole $C_6H_5Cl_4 \cdot OH$ z. B.:



im zweiten als ein Tetrachlorketohexamethylen:

$$R(CHCl)_4(CH_2)CO \quad [R = \text{Ring}],$$

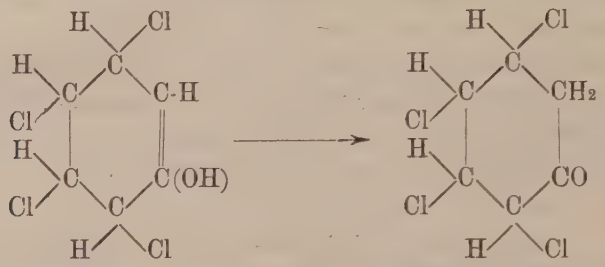
im dritten schliesslich als ätherartiges Hexamethylenderivat:



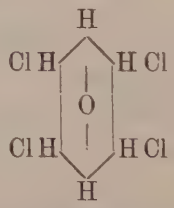
aufzufassen.

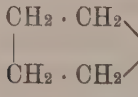
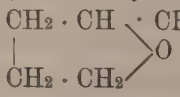
Die erste Formel eines Tetrachlorcyclohexenols ist deshalb abzulehnen, weil es nicht wahrscheinlich ist, dass das Derivat eines Tetrahydrobenzols, also eines Körpers mit „aliphatischer“ Doppelbindung, gegen Chlormonoxyd weniger empfindlich wäre als Benzol selbst. Das Gegenteil wäre zu erwarten und der Körper hätte daher höchstens als Zwischenprodukt, aber nicht als Hauptprodukt haben auftreten können. Als Zwischenprodukt würde er sich in das mit ihm tautomere, oben unter

zwei genannte Tetrachlorhexamethylen haben umlagern können, z. B.:



Die Methylengruppe eines solchen Körpers dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach, besonders auch gegen Chlormonoxyd, recht reaktionsfähig sein. Auch diese Formel dürfte daher vor der ersten kaum einen Vorzug haben. Von den beiden Ätherformeln ist die Äthylenoxydformel deshalb abzulehnen, weil ein solcher Körper die Additionsreaktionen des Äthylenoxyds zeigen müsste.[1]) Das Einwirkungsprodukt von Chlormonoxyd auf Benzol ist aber sowohl gegen Chlormonoxyd als auch gegen Natronlauge und siedendes Wasser völlig unempfindlich. Es bleibt also nur noch die Formel eines Tetrachlorparahexamethylenoxyds:



Diese Formel stellt die Kombination zweier Tetrahydrofurfurankerne dar. Tetrahydrofurfuran[2]) (Tetramethylenoxyd)  und γ-Pentylenoxyd[3]) 

[1]) Vergl. Tetrahydronaphtylenoxyd, Bamberger und W. Lodter. Ber. 26. 1835; Ber. 28. Ref. 768.

[2]) Demjanow. Ber. 25. Ref. 912.

[3]) Lipp. Ber. 22. 2571.

sind entsprechend ihrer leicht erfolgenden Bildung ganz beständige Verbindungen, welche die Additionsreaktionen des Äthylenoxyds nicht eingehen. Man darf daher wohl annehmen, dass auch eine aus zwei solchen Kernen kombinierte Substanz sich ähnlich verhalten werde. Aus diesem Grunde habe ich das Einwirkungsprodukt von Chlormonoxyd auf Benzol als Tetrachlorparahexamethylenoxyd bezeichnet.

II. Verarbeitung von B (Krystallmasse).

Wie schon zu Anfang dieser Arbeit bemerkt, liess sich das Reaktionsprodukt von Chlormonoxyd auf Benzol durch kalten Alkohol in zwei Teile trennen, wovon der eine in Alkohol lösliche eben besprochen worden ist, während der unlösliche krystallinische Körper jetzt seine Besprechung finden soll. Diese Krystallmasse liess sich durch Wasserdampf in einen flüchtigen (26,79, g) das α-Benzolhexachlorid, und einen nicht flüchtigen Teil (6,95 g), β-Benzolhexachlorid, trennen.

1. Verarbeitung des mit Wasserdampf flüchtigen Körpers (α-Benzolhexachlorid).

Die in kaltem Alkohol unlösliche Krystallmasse wurde solange mit Wasserdampf behandelt, bis absolut nichts mehr mit den Wasserdämpfen überging, was bei der Schwerflüchtigkeit des flüchtigen Anteils (α-Benzolhexachlorid) 19 Stunden erforderte. Anfangs gingen reichliche Mengen eines gelben Öles über, das jedoch nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Im ganzen erhielt ich 20 l Destillat; nach längerem Stehen wurde abgesaugt und der Rückstand auf Thon gepresst. Das wässerige Filtrat vernachlässigte ich; das Gewicht des getrockneten Rohkörpers betrug 26,79 g.

Zur Reinigung krystallisierte ich aus heissem Alkohol um und erhielt bei langsamem Erkalten farblose, seidenglänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Form von rhombischen Säulen zeigten. Ich saugte dieselben ab, wusch mit kaltem Alkohol nach und trocknete sie auf Thon; ihr

Schmelzpunkt lag scharf bei 157°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren, Waschen mit kaltem Alkohol und Trocknen erwies sich der Körper als vollständig rein, denn sein Schmelzpunkt lag wieder scharf bei 157°. Die einzelnen Mutterlaugen engte ich auch ein, krystallisierte die ausfallenden Mengen solange um, bis ihr Schmelzpunkt ebenfalls 157° zeigte, und erhielt so 16,93 g reinen Körpers.

Schon durch die Höhe des Schmelzpunktes wurde ich auf die Vermutung geführt, dass hier α-Benzolhexachlorid vorliege, welche Annahme auch durch die Analyse bestätigt wurde.

1. 0,1207 g gaben 0,3596 g AgCl.
2. 0,1108 „ „ 0,3279 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_6Cl_6$.
	1.	2.	
Cl	73,90	73,46%	73,19%

Zur weiteren Identifizierung mit α-Benzolhexachlorid führte ich die Verbindung nach den Angaben von Lesimple[1]) durch Verseifung mit alkoholischem Kali und darauffolgender Nitrierung in Trichlornitrobenzol über.

Zu diesem Zwecke pulverisierte ich 2 g der zu untersuchenden Substanz und übergoss sie mit alkoholischer Kalilauge (1 : 3). Nachdem die von selbst eintretende Wärmeentwicklung beendet war, liess ich das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde stehen und verdünnte die alkalische Lösung mit 300 cc Wasser, nahm das sich abscheidende Öl mit Äther auf und dampfte diesen sowie den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Als Rückstand blieb ein gelbbraunes Öl, das 1—2—4 Trichlorbenzol, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_6Cl_6 + 3KOH = C_6H_3Cl_3 + 3KCl + 3H_2O.$$

Dieses wurde nun anhaltend mit rauchender Salpetersäure gekocht, bis keine Öltropfen mehr sichtbar waren und alles gelöst war. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser schied

[1]) Annalen 137. 123.

sich dann eine gelblichweisse Nitroverbindung aus, die mit verdünnter Kalilauge und dann mit Wasser gewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 57°, dem Schmelzpunkt des 2—4—5 Trichlornitrobenzols Der Vorgang bei dem Nitrierungsprozess lässt sich folgendermassen veranschaulichen:

$$C_6H_3Cl_3 + NO_3H = C_6H_2NO_2Cl_3 + H_2O.$$

Durch Analyse, Schmelzpunkt, Flüchtigkeit mit Wasserdampf und Umwandlung in 2—4—5 Trichlornitrobenzol ist somit die Identität des untersuchten Körpers mit α-Benzolhexachlorid bewiesen.

2. Verarbeitung des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körpers (β-Benzolhexachlorid).

Den Kolbenrückstand befreite ich durch Absaugen von Wasser und trocknete das zurückgebliebene gelbliche Pulver auf Thon. Das Gewicht des Rohkörpers betrug 6,95 g. Ich behandelte die ganze Menge mit heissem Chloroform, in welchem sich nach längerer Zeit fast alles löste, filtrierte von Ungelöstem ab und liess das farblose Filtrat erkalten, wobei sich ein weisses, krystallinisches Pulver abschied, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 297° lag. Zur nochmaligen Reinigung löste ich den abgeschiedenen Körper in Äther und versetzte die Lösung mit Chloroform. Das sich wieder abscheidende weisse krystallinische Pulver zeigte nach dem Trocknen nochmals den Schmelzpunkt 297°, wobei zu gleicher Zeit eine Zersetzung vor sich ging unter Braunfärbung der geschmolzenen Masse und Gasentwicklung.

Von dem gereinigten Produkte bestimmte ich nun den Chlorgehalt.

1. 0,0842 g gaben 0,2468 g AgCl.
2. 0,0853 „ „ 0,2508 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_6Cl_6$:
	1.	2.	
Cl	72,51	72,73 %	73,19 %

Die gefundenen Prozente Chlor weisen nur geringe Differenz mit den für Benzolhexachlorid berechneten Mengen auf und war somit zugleich durch die Höhe des Schmelzpunktes, Nichtflüchtigkeit durch Wasserdampf und die Löslichkeitsverhältnisse die Identität des Körpers mit β-Benzolhexachlorid erwiesen. Von dem Schmelzpunkt des β-Benzolhexachlorids heisst es, er liege „gegen“ 310°, während ich ihn bei meinem Präparat schon bei 297° fand.

Zum Überfluss führte ich die Substanz noch wie das α-Benzolhexachlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali und Nitrierung des Verseifungsproduktes in 2—4—5 Trichlornitrobenzol über.

Ich versetzte aus diesem Grunde 1 g der fein pulverisierten Substanz mit alkoholischem Kali (1 : 3) und erwärmte während zwei Stunden das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler, da das β-Isomere viel schwerer als das α-Isomere in 1—2—4 Trichlorbenzol übergeht. Die erkaltete Lösung verdünnte ich mit Wasser, zog mit Äther aus, hob im Scheidetrichter ab, vertrieb den Äther auf dem Wasserbade und nitrierte das zurückbleibende Öl mit rauchender Salpetersäure. Durch Abkühlen schied sich ein gelblichweisses Pulver aus, das nach dem Waschen mit Wasser, Kalilauge und nochmals mit Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 56,5° zeigte (2—4—5 Trichlornitrobenzol 57°).

Zusammenstellung der Resultate.

Bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol bildet sich auf Grund meiner Untersuchung der Hauptmenge nach:

α-Benzolhexachlorid und wahrscheinlich
Tetrachlorparahexamethylenoxyd,

ferner eine kleine Menge

β-Benzolhexachlorid,
2—4—6 Trichlorphenol,
Phenol,

und mehrfach gechlortes Chinon von unbekannter Konstitution.

II.

Über die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und von Bromcyan allein auf Dimethyl- und Diaethylanilin.

INHALT:

Darstellung von Bromcyan.
Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzol (a, b und c)
Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Toluol.
Einwirkung von Bromcyan und Aluminumchlorid auf o-Xylol.
Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf m-Xylol.
Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Anisol.
Einwirkung von Bromcyan allein auf Dimethylanilin.
Einwirkung von Bromcyan allein auf Diaethylanilin.
Zusammenstellung der Resultate.

Einleitung.

Friedel und Crafts fanden im Jahre 1877, dass das Aluminiumchlorid ganz ähnlich wirkt wie der Zinkstaub bei der Zinke'schen Synthese; bald erwies sich das Aluminiumchlorid als ein ungleich wirksameres Mittel zur Synthese unter Halogenwasserstoffabspaltung wie der Zinkstaub. Unter Mitwirkung des Aluminiumchlorids tritt die Halogenwasserstoffbildung derart ein, dass aromatisch gebundener Wasserstoff sich mit fett gebundenem Halogen vereinigt und die dadurch entstandenen organischen Reste sich zusammenlegen:

$$C_6H_5H + BrC_2H_5 \underset{(AlCl_3)}{=} C_6H_5 \cdot C_2H_5 + BrH$$

$$C_6H_5H + Cl \cdot CONH_2 \underset{(AlCl_3)}{=} C_6H_5 \cdot CONH_2 + ClH.$$

Gestützt auf diese gesetzmässige Wirkungsweise des Aluminiumchlorids auf das Gemisch eines aromatischen Kohlenwasserstoffes mit einer Halogenverbindung der Fettreihe, versuchte ich eine Synthese aromatischer Nitrile durchzuführen, indem ich Bromcyan auf Benzol und seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liess:

$$C_6H_5H + BrCN \underset{(AlCl_3)}{=} C_6H_5CN = BrH.$$

V. Merz und W. Weith[1]) haben in einer vor über 20 Jahren erschienenen Arbeit ausgeführt, dass durch Einwirkung von Halogencyanür auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur, aber ohne Aluminiumchlorid, (die Friedl-Crafts'sche Reaktion wurde in demselben Jahre aufgefunden, in dem die Arbeit von Merz und Weith ver-

[1]) Ber. 10. 756.

öffentlicht worden ist) keine Nitrile, sondern Halogenderivate unter Austritt von Cyanwasserstoff gebildet werden können. Sie erwähnen dabei das Auftreten von einer dunklen, festen Masse mit gelblichen krystallinischen Partikelchen, die für polymeres Bromcyan gehalten wurden. Diese Annahme muss nach den von mir gemachten Beobachtungen fallen gelassen werden. Bei der Anwendung von Aluminiumchlorid verläuft nämlich in der That die Reaktion zum Teil in der Weise, dass die Nitrilgruppe CN in den aromatischen Kohlenwasserstoff eintritt, wobei freilich nicht die monomolekularen Verbindungen, sondern die polymeren Kyaphenine, Alkylderivate des Tricyanwasserstoffs oder Kyanidins gebildet werden. Daraus durften wohl auch die von Merz und Weith beobachteten festen Massen bestanden haben. Neben diesen Kyapheninen entstehen bei den von mir angestellten Aluminiumchloridreaktionen fast stets noch die entsprechenden aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe in wechselnden Mengen. Im wesentlichen verläuft also die Reaktion in folgender Weise:

$$\varkappa C_6H_5H + \varkappa BrCN = (C_6H_5CN)\varkappa + \varkappa BrH$$
$$(AlCl_3)$$

$$\varkappa C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} + \varkappa BrCN = \left(C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right)_\varkappa + \varkappa BrH.$$
$$(AlCl_3)$$

Wie durch besondere Versuche festgestellt werden konnte, verläuft die Reaktion in der Weise, dass zunächst durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Bromcyan polymeres Bromcyan entsteht, und dieses dann auf den Kohlenwasserstoff unter Mithilfe von Aluminiumchlorid kyapheninbildend wirkt. Die mangelhaften Ausbeuten, die sich in der Folge ergaben, sind vielleicht zum Teil auf die geringe Wirksamkeit des von mir benutzten käuflichen Aluminiumchlorids zurückzuführen, so dass bei Anwendung frisch dargestellten Chlorids sich womöglich bessere Erfolge erzielen lassen könnten.

Darstellung von Bromcyan.

Das Bromcyan ist durch die bequeme Methode von R. Scholl[1]) ein auch in grösserer Menge leicht zugänglicher Körper geworden. Die Vorschrift lautet folgendermassen:

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von „reinem“ (96—98%) Cyankalium in 120 g Wasser wird unter Eiskühlung und beständigem Schütteln in 150 g Brom, welches man mit wenig Wasser überschichtet, tropfenweise eingetragen. Die Temperatur darf bis zu 30° ansteigen. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, so dass die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt. Es ist dies wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Bromcyan mit Bromkalium, welche sich bei nachfolgender Destillation wieder spaltet. Ist das Brom verschwunden, was ziemlich genau mit dem Ende des Zusatzes der angegebenen Cyankaliummenge zusammenfällt, so fügt man noch einige Tropfen Cyankaliumlösung zu, bis die Bromfarbe der Lösung gerade in Gelb übergegangen ist, aber nicht mehr, da ein weiterer Zusatz Braunfärbung unter Bildung azulmähnlicher Massen bewirkt. Die ganze Reaktionsmasse wird nun aus einer Retorte in einem auf 65—70° erwärmten Wasserbade destilliert, wobei man aus den 150 g angewandten Broms gegen 90 g, d. h. 90% der berechneten Menge, noch feuchten Bromcyans in schneeweissen Nadeln erhält. Zum Trocknen kann es nochmals über Chlorcalcium getrocknet werden.

Um grössere Mengen von Bromcyan zur Verfügung zu haben, brachte ich grössere Mengen von Brom und Cyankalium zur Anwendung, fand jedoch, dass die erhaltenen

---

[1]) Ber. 96. 29 II. 1822.

Resultate nicht im mindesten Stand hielten mit den nach R. Scholl angegebenen Verhältnissen. So erhielt ich bei dem Versuche, 200 g Bromcyan aus 333 g Brom, 144,5 g Cyankalium und 262,2 g Wasser darzustellen, eine Ausbeute von nur 102 g. Demnach scheint es zweckmässig zu sein, bei der Darstellung von Bromcyan keine grösseren Mengen auf einmal zu verarbeiten als in der von R. Scholl angegebenen Vorschrift.

Das Aluminiumchlorid, welches ich zur Ausführung der Friedel-Crafts'schen Reaktion benötigte, stellte ich anfangs aus entfettetem Aluminium und Chlorwasserstoff dar; ein Versuch mit käuflichem Aluminiumchlorid ergab, dass dieses völlig seinem Zwecke entsprach, und wandte ich daher dieses auch in der Folge an.

Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

Benzol unterwarf ich der Einwirkung von Bromcyan bei Gegenwart von Chloraluminium unter drei verschiedenen Versuchsbedingungen:

a) Mit Verdünnung der Benzollösung durch Schwefelkohlenstoff,
b) durch Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff und Anwendung von erhöhtem Druck und
c) wie bei a), nur ohne Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff hatte den Zweck, die Temperatur nicht über 47° steigen zu lassen und damit ein Verflüchtigen des Bromcyans zu verhindern.

a) Bromcyan, Benzol und Schwefelkohlenstoff unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid.

Ein im Reagensrohr angestellter Vorversuch hatte ergeben, dass Aluminiumchlorid auf eine kalte Lösung von Bromcyan in Benzol nicht einwirkt, während beim Erwärmen des Reaktionsgemisches sofort Umsetzung eintrat.

Die zur Reaktion gebrachten Gewichtsmengen waren auf 4 Molekel Benzol, 1 Molekel Bromcyan und 1 Molekel Aluminiumchlorid berechnet. Ich löste 27,18 g Bromcyan in 80 g Benzol und verdünnte die Lösung mit dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff. Zu dieser Benzollösung gab ich nun in kleinen Portionen während einer Stunde 34,23 g Chloraluminium in fein gepulvertem Zustande zu und unter Verbindung des Kölbchens, in welchem sich die Reaktionsmasse befand, mit aufsteigendem Kühler, dessen oberes Ende durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Diese Vorsichtsmassregel hatte den Zweck, den Eintritt von Wasser durch den Kühler in das Kölbchen zu verhindern, da Feuchtigkeit den Eintritt der Friedel-Crafts'schen Reaktion wesentlich zu beeinträchtigen vermag.

Bei der ersten Zugabe des Aluminiumchlorids färbte sich die Benzollösung braunrot, durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, welches während der ganzen Dauer der Reaktion unterhalten werden musste, trat lebhafte Reaktion ein. Das Aluminiumchlorid löste sich auf, die Lösung färbte sich dunkler und geriet ins Sieden unter Ausstossen von Bromwasserstoff, der nach Passieren des am Kühler angebrachten Chlorcalciumrohres ins Freie trat. Bei weiterer Zugabe von Chloraluminium färbte sich die Reaktionsmasse immer dunkler, bis sie schliesslich nach Zugabe von dessen ganzer Menge schwarzbraunes Aussehen hatte. Nun erwärmte ich noch zwei Stunden, während welcher Zeit noch immer Bromwasserstoff austrat, liess dann über Nacht stehen und fand am folgenden Tage den Kolbeninhalt zum grössten Teile erstarrt. Beim Entfernen des Kühlers zeigte sich das ganze Kölbchen noch mit Bromwasserstoff erfüllt, ich verschloss es schnell und erwärmte zur vollständigen Umsetzung noch während weiterer 8 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit hatte die Entwicklung von Bromwasserstoff völlig nachgelassen; ich liess nun den Kolbeninhalt erkalten und versetzte die schwarzbraune zähe Masse, welche noch mit Schwefelkohlenstoff gemengt war, mit einem Überschuss von Wasser

unter Eiskühlung. Die Zugabe von Wasser hatte den Zweck, die Verbindung des Chloraluminiums mit der organischen Substanz zu zerlegen. Kühlung mit Eis war angebracht, um die heftige Einwirkung von Wasser auf die Aluminiumverbindung etwas zu mildern und ihr einen ruhigeren Verlauf zu gestatten.

Nach Beendigung der Reaktion erhielt ich ein braunes, öliges Produkt, das ich im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit trennte, diese schüttelte ich noch mit Äther aus und vereinigte die ätherische Lösung mit der zuerst abgehobenen. Die wässerige Lösung vernachlässigte ich, da sie nur Aluminiumchlorid enthalten konnte. Die vereinigte ätherische und Schwefelkohlenstoffhaltige Flüssigkeit trocknete ich während drei Stunden über Chlorcalcium, da sie von beigemengtem Wasser trüb war. Sodann trieb ich Äther und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler ab. Gegen Schluss der Destillation schied sich im Kölbchen ein fester, gelblicher, krystallinischer Körper aus. Ich erwärmte nun noch weiter, bis aller Äther und Schwefelkohlenstoff entfernt waren, liess erkalten und untersuchte den halb festen, halb öligen Rückstand auf die beste Reinigungsmethode. Am dienlichsten erwies sich Äther, da dieser die öligen Anteile in Lösung nahm, während der feste Körper zum grössten Teil ungelöst blieb. Auf diese Beobachtung hin übergoss ich die ganze zu reinigende Masse in einem kleinen Kölbchen mit 100 cc Äther, verband das Gefässchen mit aufsteigendem Kühler und erwärmte während einer halben Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten saugte ich von dem Ungelösten ab, welches ein graugelbes krystallinisches Pulver darstellte, während das Filtrat braungelb gefärbt war. Dieses wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Äther befreit, wobei sich nach dem Erkalten des Rückstandes nochmals ein gelbbrauner Niederschlag ausschied, was sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes mit Äther und Abdunsten desselben noch zwei Mal wiederholte. So erhielt ich schliesslich eine vollständige Trennung des festen Körpers von der öligen Substanz.

Untersuchung des festen Körpers.

Ich vereinigte die verschiedenen ausgefallenen Mengen und prüfte das vereinigte Ganze auf seine Schmelzbarkeit, wobei sich herausstellte, dass dieses nur teilweise schmelzbar war. Ich vermutete zuerst, dass ein durch Aluminiumchlorid verunreinigter Körper vorliege, d. h. Cyanursäure, jedoch ergaben in der Richtung angestellte Versuche, dass dies nicht der Fall war. Die Reaktionen auf Cyanursäure sowie auf Cyanurbromid blieben vollständig aus. Wie aus weiter unten mitgeteilten Versuchen geschlossen werden darf, lag wahrscheinlich verunreinigtes Kyaphenin vor, welches ich in späteren Versuchen in ganz ähnlicher Weise erhielt. Jedoch waren die verfügbaren Mengen in diesem Falle zu klein, als dass sie einer eingehenden Untersuchung hätten unterzogen werden können.

Untersuchung des öligen Körpers.

Denselben unterwarf ich der Destillation. Er ging von 90—175° über, während eine dunkelgefärbte feste Masse zurückblieb, die offenbar identisch mit dem soeben besprochenen festen Körper war. Die Fraktion 90—175° schied sich beim Fraktionieren in zwei Destillationsteile und zwar:

Fraktion I.	Fraktion II.
70—90°	90—125°.

Fraktion I. bestand wohl im wesentlichen aus unverändertem Benzol, Fraktion II. musste das entstandene Reaktions-Produkt enthalten. Sie war aber so klein, dass damit nicht weiter gearbeitet werden konnte.

Ich setzte daher einen neuen Versuch an und zwar unter erhöhtem Druck, um die Ausbeute womöglich zu erhöhen.

b) Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Benzol unter Anwendung von erhöhtem Druck.

Den bei diesem Versuche verwandten Apparat stellte ich folgendermassen zusammen. Zur Aufnahme des Reaktions-

produktes diente mir ein $^1/_2$ l Rundkolben, den ich mit einem doppelt durchbohrten Kork verschloss; durch die eine kleinere Bohrung tauchte ein Thermometer in den Kolben, durch die grössere verband ich denselben mit einem aufsteigenden Kühler, dessen oberes Ende mit einem Kautschukstopfen dicht verschlossen war. Durch dessen Bohrung wieder führte ich ein knieförmig gebogenes Glasrohr, dessen kleinerer Schenkel in den Kühler mündete, während der längere bis auf den Boden einer meterlangen, unten verschlossenen, mit Quecksilber bis $^2/_3$ Höhe gefüllten Verbrennungsröhre führte.

In dem Kolben löste ich genau wie im vorhergehenden Falle 27,18 g Bromcyan in 80 g Benzol und verdünnte die Lösung mit 20 g Schwefelkohlenstoff. Die zur Reaktion nötigen 34,23 g Aluminiumchlorid gab ich dieses Mal in einer Portion und wieder fein gepulvert zum Kolbeninhalt und verband schnell den Kolben mit dem Kühler. Bei Zugabe des Aluminiumchlorids färbte sich die Flüssigkeit sofort gelb, dann braun, und während des Erwärmens auf dem Wasserbad trat die eigentliche Reaktion ein unter Entwicklung von Gasblasen, die, als Bromwasserstoff erkannt, das Quecksilber bald schneller, bald langsamer, je nach dem Gang der Entwicklung, durchstrichen. Mit Hilfe des Quecksilbers regulierte ich den Druck innerhalb des Kolbens, so dass die Reaktionsmasse die Temperatur 80° zeigte. Nachdem dieser Wärmegrad erreicht war, erhitzte ich 6 Stunden lang. Nach Verlauf dieser Zeit liess ich die Reaktionsmasse erkalten und versetzte sie sodann mit einem Überschuss an Wasser unter Eiskühlung. Hiebei schied sich aus der anfänglich klaren braunen Flüssigkeit eine feste flockige Masse ab unter Ausstossung von Bromwasserstoff und Auftreten des Geruchs nach Bromcyan, das nicht an der Umsetzung teilgenommen hatte. Das Zersetzungsprodukt füllte ich in einen Scheidetrichter um und trennte die untere wässerige Schichte, welche nicht berücksichtigt wurde, ab. Die obere befreite ich durch Absaugen von dem beigemengten gelbbraunen, flockigen Niederschlag, wusch mit etwas Äther nach

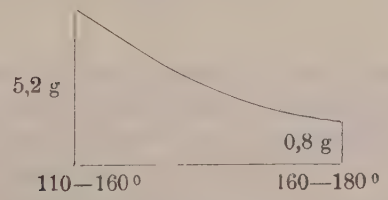
und trocknete während der Nacht das Filtrat über Chlorcalcium. Der Nutschenrückstand ward keiner näheren Untersuchung unterzogen, weil er in zu geringer Menge vorhanden war. Die ätherische Lösung filtrierte ich von Chlorcalcium ab, trieb den Äther auf dem Wasserbade ab und filtrierte das restierende braune trübe Öl öfter durch ein Faltenfilter, bis es vollständig klar wurde. Dieses Produkt unterwarf ich alsdann der fraktionierten Destillation, wobei ich folgende Resultate erzielte:

Fraktion I.	Fraktion II.
150—170°	170—205°

Beim nochmaligen Fraktionieren erhielt ich die Anteile

I.	II.
110—160°	160—180°

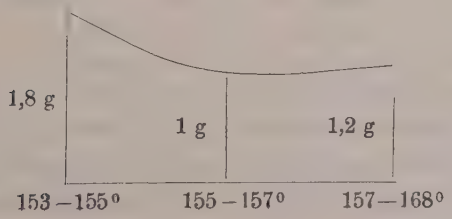
in den durch die beifolgende Kurve angedeutenden relativen Mengen.



Die bei 160—180° übergehenden Anteile fanden keine Berücksichtigung, da sie quantitativ zu gering waren.

Fraktion 110—160° fraktionierte ich nochmals und gewann daraus neue Fraktionen mit folgenden Siedepunkten:

I.	II.	III.
153—155°	155—157°	157—168°



Da ich nach dem Siedepunkt der Fraktion 153—155° und ihrem Geruch zufolge vermutete, sie könnte aus Monobrombenzol (Sdp. 155°) bestehen, so bestimmte ich ihren Bromgehalt. Das erhaltene Resultat 47,59% Brom deckte sich zwar nicht ganz mit theoretischem Bromgehalt des Monobrombenzols, der 50,9% Brom entspricht, doch kann an der Identität beider Körper kein Zweifel herrschen, und es ist anzunehmen, dass der von mir analysierte Körper noch unrein war; zu einer nochmaligen Reinigung durch Fraktionieren waren die verfügbaren Mengen jedoch zu gering.

0,3329 g gaben 0,3717 g Ag Cl

Gefunden	Berechnet für C_6H_5Br
Br 47,59%	50,9%

c) Versuch mit Bromcyan, Benzol und Aluminiumchlorid.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche die Entstehung von Brombenzol bei der Einwirkung von Bromcyan auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid festgestellt war, fehlte noch die Untersuchung des gleichzeitig entstehenden festen, in Äther schwer löslichen Reaktionsproduktes. Es ist mir im folgenden Versuch gelungen, die Menge desselben durch Weglassung des in den beiden ersten Versuchen als Verdünnungsmittel verwendeten Schwefelkohlenstoffs und Verminderung des Benzols in einer für die eingehende Untersuchung hinreichenden Weise zu steigern.

Ich brachte folgende Mengen in Reaktion: 46 g Bromcyan und darauf berechnete Mengen von Benzol 33,7 g und Aluminiumchlorid 59,8 g. Die Ausführung des Versuches selbst wurde in folgender Weise bewerkstelligt. Ich löste in einem Erlmaierkölbchen die oben angegebenen Mengen Bromcyan unter gelindem Erwärmen in Benzol auf und verband dann das Kölbchen mit einem aufsteigenden Kühler, dessen oberes Ende wieder mittels Chlorcalciumrohr verschlossen war.

Das Ganze stellte ich ein auf 50° erwärmtes Wasserbad und gab sodann in kleinen Portionen das feingepulverte Aluminiumchlorid zur Lösung. Bei der ersten Zugabe trat bereits heftige Einwirkung ein unter Braunfärbung des Kolbeninhaltes und Entweichen von grossen Mengen Bromwasserstoffs. Nach fünf Stunden hörte die Entwicklung von Halogenwasserstoff auf, ich nahm dies als Zeichen der beendeten Reaktion an und begann nun gleich mit der Zersetzung der entstandenen Aluminiumverbindung. Ich goss deshalb den zähen, braunen Kolbeninhalt auf Eis. Sofort trat heftige Reaktion ein, die zähe Masse setzte sich unter Zischen und Ausstossen von Bromwasserstoffdämpfen um. Nach vollständiger Umsetzung blieb ein starker, gelber, flockiger Niederschlag. Die Reaktion der wässerigen Flüssigkeit war sauer. Den Niederschlag saugte ich ab und wusch ihn mit Wasser nach. Das gelblich gefärbte Filtrat extrahierte ich mit Äther, bei dessen Abdunsten dann eine ganz geringe Menge eines weissen Körpers blieb, der nach Bromcyan roch und jedenfalls auch solches war, jedoch nicht weiter untersucht wurde. Den Nutschenrückstand, welcher sich als eine gelbe, klebrige Masse erwies, digerierte ich dreimal mit kaltem Alkohol im Mörser, saugte sodann ab und erhielt nun den Nutschenrückstand als gelben, sandigen Körper, dessen Verarbeitung unter dem Kapitel „Untersuchung des Nutschenrückstandes“ Erwähnung finden wird.

Das alkoholische hellbraune Filtrat, welches die während der Reaktion entstandenen Öle enthielt, wurde vom Alkohol befreit durch Erhitzen, von dem sich abscheidenden gelben Niederschlag abfiltriert, der sich mit dem Nutschenrückstand als identisch erwies und mit diesem vereinigt wurde. Das zurückbleibende braune Öl wurde nicht näher untersucht.

Untersuchung des Nutschenrückstandes.

Derselbe wurde einige Male mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um etwa beigemengtes Aluminiumsalz vollständig zu entfernen, und dann wieder die Salzsäure

durch Wasser verdrängt. Vollständig trocken wog der Körper 34 g; eine Prüfung ergab, dass er nur organischer Natur war. Sein Schmelzpunkt bei 207—210°.

Als Vorversuch für die Löslichkeitsverhältnisse des vorliegenden Körpers löste ich 8 g davon in heissem Eisessig und liess langsam erkalten, indem ich die Lösung in warmes Wasser stellte. Ich filtrierte sodann von den ausgeschiedenen gelbbraunen Krystallen ab und presste diese nach vorherigem Waschen mit Wasser auf Thon ab. Von diesen Krystallen ergab eine Probe Abwesenheit von Halogen, hingegen konnte Stickstoff mit Sicherheit nachgewiesen werden. Auf dieses Ergebnis hin löste ich nochmals 13 g des Rohkörpers nebst der eben untersuchten Fällung in Eisessig und kochte die Lösung einige Minuten lang mit Thierkohle zur Reinigung; sodann filtrierte ich ab und liess die hellbraune Lösung erkalten, aus der sich lange, feine, gelbliche, weisse Nadeln abschieden. Diese saugte ich ab, wusch sie mit Wasser, Alkohol und Äther nach und trocknete sie sodann über konzentrierter Schwefelsäure Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 230—231°, durch nochmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel erhielt ich vollständig weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt dieses Mal bei 231—232° sich ergab. Die Gesamtmenge betrug an reinem Körper 17°.

Zur näheren Untersuchung dieser Substanz stellte ich deren Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff fest.

1) 0,1125 g gaben 0,3645 g CO_2 und 0,0586 g H_2O
2) 0,1098 „ „ 13,6 cc feuchten N bei 16° und 756 mm Barometerst.
3) 0,1058 „ „ 12,8 cc „ „ „ 17° „ 759 „ „

	Gefunden.			Berechnet für C_6H_5CN.
	1.	2.	3.	
C	81,15%			81,5 %
H	5,31%			4,8 %
N		14,37%	14,02%	13,59%

Diese gefundenen Werte stimmen mit denen für Benzonitril überein, da es dieses jedoch wegen seines Aggregatzustandes

unmöglich sein konnte, so schloss ich auf ein polymeres Produkt von Benzonitril, wobei mich der Schmelzpunkt 231—232° auf Kyaphenin führte, wonach der von mir isolierte Körper ein dreifaches Polymeres von Benzonitril wäre. Mit den Angaben der Eigenschaften von Kyaphenin stimmt die fragliche Substanz völlig überein, so löst sie sich in Toluol und Schwefelkohlenstoff, sublimiert unzersetzt und zeigt denselben Schmelzpunkt.

Um vollständige Sicherheit über deren Natur zu besitzen, versuchte ich diese in Lophin überzuführen, was auch gelang.

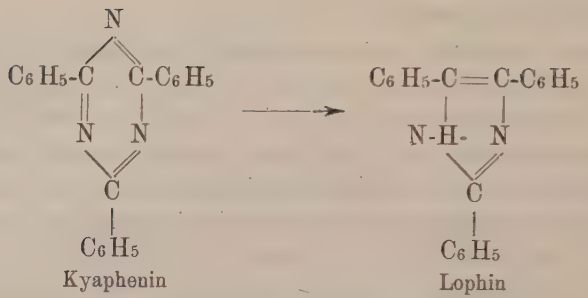
Identificierung des fraglichen Körpers mit Kyaphenin durch Umwandlung desselben in Lophin.

Ich löste zu diesem Zwecke 0,1 g des von mir dargestellten Körpers in heissem Eisessig und versetzte die Lösung mit dem Vierfachen der theoretischen Menge an Zinkstaub, d. i. 0,2 g und erwärmte während einer Stunde auf dem Wasserbade unter Umrühren, filtrierte sodann vom Zink ab und verdünnte das Filtrat mit Wasser; die Abscheidung war jedoch nur minimal, deshalb setzte ich noch Alkali hinzu und erhielt so einen weissen krystallinischen Niederschlag. Die Zugabe von Alkali setzte ich fort, bis keine Fällung mehr wahrgenommen werden konnte. Sodann filtrierte ich ab, wusch mit Wasser nach, löste den Rückstand in heissem Alkohol und liess langsam erkalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhielt ich vollständig weisse Nadeln, die zu Büscheln vereint waren und den Schmelzpunkt 269—270° zeigten. Hiemit war der Nachweis für Lophin und somit auch für Kyaphenin geliefert. Ausbeute an Lophin 0,05 g.

Die merkwürdige Bildung des Lophins aus Kyaphenin erfolgt nach Angaben von Br. Radziszewsky[1]) durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf letzteres unter Austritt von Ammoniak in folgender Weise:

---

[1]) Beilstein 3. Aufl. II 1216; III. 26 und Ber. 15. 1493.



Kyaphenin — Lophin

Da es interessant war, zu erfahren, in welcher Weise das Aluminiumchlorid bei dem von mir ermittelten Verfahren zur Darstellung von Kyaphenin polymerisierend wirkt, so suchte ich hiefür einen Nachweis zu finden, der mir auch, wie aus Folgendem ersichtlich ist, gelang.

Nachweis für die Bildung von Kyaphenin aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid.

1. Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Bromcyan.

Ich löste 6 g Bromcyan in Schwefelkohlenstoff zu einer konzentrierten Lösung, fügte zu dieser in kleinen Portionen die für ein Molekül $AlCl_3$ berechnete Menge Aluminiumchlorid in fein pulverisiertem Zustande und verband das Entwicklungsgefäss mit einem aufsteigenden Kühler. Sofort bei Zugabe des Aluminiumchlorids trat heftige Einwirkung ein, die erst bei Hinzufügen der letzten Anteile durch Erwärmen auf 65° mit Hilfe des Wasserbades unterstützt werden musste. Nach drei Stunden, von der ersten Zugabe des Aluminiumchlorids an gerechnet, sah ich die Reaktion für beendet an, liess deshalb den Kolbeninhalt erkalten, brachte ihn, ohne Wasser zuzusetzen, auf ein Filter, saugte die Schwefelkohlenstofflösung ab, presste den Rückstand auf Thon und dunstete den noch anhaftenden Schwefelkohlenstoff im Vacuum ab. Die zurück-

bleibende feste Substanz (11 g) von gelbbrauner Farbe hauchte an der Luft Halogenwasserstoff aus und besass einen dem Bromcyan ähnlichen Geruch. Dieser Körper war jedenfalls eine Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Cyanurbromid, denn er konnte durch Wasser in Aluminiumchlorid und Cyanurbromid gespalten werden. Die Zersetzung ging unter heftiger Reaktion vor sich, um diese zu mildern, kühlte ich mit Eis; nach Vollendung der Umsetzung filtrierte ich die entstandene Fällung ab, wusch mit Salzsäure nach und dann mit Wasser. Das so gereinigte weisse Pulver wusch ich dann noch mit etwas Alkohol und Äther und erhielt als Ausbeute 1 g Substanz, deren Schmelzpunkt über 300° lag. Da ich vermutete, Cyanurbromid in Händen zu haben, wofür der eigentümliche Geruch und der Schmelzpunkt sprachen, so stellte ich die Identität des von mir dargestellten Körpers mit Cyanurbromid fest, wie folgt.

Identitätsnachweis.

Ich erhitzte die Hälfte der Substanz (0,5 g) mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser während vier Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140°[1]). Nach dem Erkalten waren in der wässerigen Flüssigkeit weisse Prismen suspendiert, die, abgesaugt und nochmals in heissem Wasser gelöst, sich als farblose pyramidenförmige Krystalle beim Erkalten ausschieden. Ich prüfte sie nach der Reaktion von Wöhler auf Cyanursäure, indem ich sie in schwachem Ammoniak löste und diese Lösung mit Kupfersulfat in sehr verdünntem Ammoniak versetzte. Nach gelindem Erwärmen der Mischung schied sich ein amethystfarbiger Niederschlag aus. Hiemit war der Nachweis geliefert für Cyanursäure und somit auch für Cyanurbromid, indem dieses durch Wasser in der Hitze verseift worden war.

---

[1]) Beilstein 3. Aufl. II. 1267.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Bromcyan entsteht also Cyanurbromid.

2. Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzonitril.

Ich stellte frisches Benzonitril nach den Angaben von Sandmeyer[1]) dar und brachte zu 2,5 g desselben bei gewöhnlicher Temperatur 2,6 g Chloraluminium in fein pulverisiertem Zustande und in kleinen Portionen. Bei Zugabe der ersten Teile trat Dunkelfärbung des Kolbeninhalts ein, bei Hinzufügen der letzten Mengen jedoch trat heftige Einwirkung des Chlorids auf Benzonitril ein unter Ausstossen von Salzsäuredämpfen und Festwerden der ganzen Reaktionsmasse. Ich erhitzte nun noch während einer Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten brachte ich die feste Masse in Eiswasser, es trat heftige Reaktion ein, jedoch blieb kein fester Körper, sondern ein Öl zurück, das stark nach Benzonitril roch. Um eventuell gebildetes Kyaphenin, das in Benzonitril hätte gelöst sein können, von diesem zu trennen, behandelte ich das Öl mit Wasserdampf. Benzonitril ging über, jedoch blieb kein Kyaphenin im Kolben zurück.

Um vollständig über den Gang der Reaktion unterrichtet zu sein, setzte ich einen neuen Versuch mit folgenden Mengen an. 10 g Benzonitril wurden wie im vorhergehenden Falle mit der entsprechenden Quantität (12 g) fein gepulverten Aluminiumchlorids nach und nach versetzt. Wieder trat bei vollständiger Zugabe des Chlorids heftige Reaktion ein, die ich durch Eintauchen in kaltes Wasser milderte. Nachdem alles Chloraluminium zugegeben war, erhitzte ich das Reaktionsgemisch noch sechs Stunden auf 140—160° am Rückflusskühler im Ölbad. Nach dem Erkalten versetzte ich die feste hellgelbe Masse mit Eiswasser und zerrieb die sich zu Klumpen

[1]) Ber. 17. 2653.

ballenden Teile im Mörser. Dabei schied sich ein Öl aus, das stark nach Benzonitril roch, während auch ein fester, flockiger, hellgelber Körper sich absonderte. Um das Benzonitril zu entfernen, trieb ich dieses mit Wasserdampf über, liess den Kolbeninhalt erkalten, filtrierte vom Ungelösten ab und krystallisierte den Rückstand aus heissem Toluol um. Das erhaltene Produkt krystallisierte in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 231—232° lag und sich deshalb als Kyaphenin erwiesen. Die Ausbeute an letzterem betrug 0,15 g.

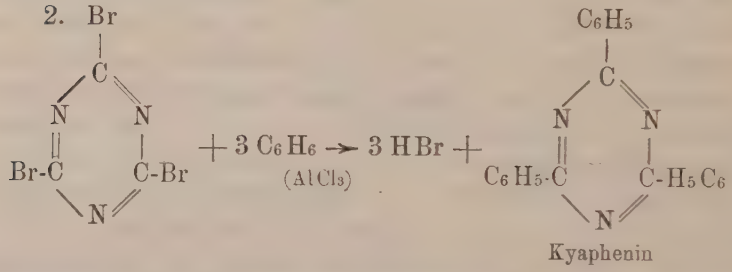
Das mit Wasserdampf überdestillierte Öl zog ich mit Äther aus, trieb diesen im Vacuum ab und erhielt so wieder einen öligen Körper, den ich fraktionierte. Der Siedepunkt lag konstant bei 186°, demnach lag Benzonitril, das auch am Geruch erkannt wurde, vor. Der Unterschied zwischen 186° und dem eigentlichen Siedepunkte des Benzonitrils 190,7° erklärt sich aus den Druckunterschieden und Thermometerfehlern. Die zurückgewonnene Menge von Benzonitril betrug 5 g.

Das Resultat dieser beiden Versuche ist folgendes: Benzonitril verbindet sich mit Aluminiumchlorid zu einer Doppelverbindung, die durch Wasser wieder in die Komponenten gespalten wird. Einstündiges und wohl auch noch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade lässt die Doppelverbindung unverändert; nach sechsstündigem Erhitzen auf 140—160° dagegen wird durch Zersetzung mit Wasser eine sehr kleine Menge Kyaphenin gebildet, während der grösste Teil des Benzonitrils unverändert zurückgewonnen wird.

Aus den verschiedenen Versuchen über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Bromcyan und auf Benzonitril muss für den Verlauf der Reaktion zwischen Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid der Schluss gezogen werden, dass zunächst das Bromcyan durch das Aluminiumchlorid zu Cyanurbromid polymerisirt wird, und dieses dann im Sinne der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Benzol unter Kyapheninbildung einwirkt;

1. $3\ BrCN \xrightarrow[(AlCl_3)]{} Br_3C_3N_3$ (Cyanurbromid),

2.



Kyaphenin

dass dagegen die Bildung von Benzonitril und daraus die von Kyaphenin:

$$C_6H_6 + BrCN \xrightarrow[(AlCl_3)]{} C_6H_5CN \xrightarrow[(AlCl_3)]{} [C_6H_5CN]_3$$

entweder gar nicht oder gewiss nur in untergeordnetem Masse erfolgt.

Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Toluol.

Anfänglich setzte ich einen Versuch mit Toluol, Bromcyan und Aluminiumchlorid ohne Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff an, erhielt aber nur harzige Produkte, die sich zu einer näheren Beobachtung nicht eigneten. Auch hier ergab sich also die schon oft beobachtete Thatsache, dass die Benzolhomologen bei Aluminiumchloridsynthesen leichter reagieren als das Benzol selbst.

Ich verfuhr deshalb zum zweiten Male in anderem Sinne, und zwar verdünnte ich 5 g Toluol mit 5 g Schwefelkohlenstoff, gab 5,7 gr Bromcyan zu und brachte die Lösung wie in früheren Versuchen in ein Kölbchen mit aufgesetztem Kühler und Chlorcalciumrohr. In kleinen Portionen fügte ich 7,1 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid ein und erwärmte das Reaktionsgemisch während der ganzen Dauer der Reaktion, da die Einwirkung sofort nachliess, sobald ich mit Wärmezufuhr aufhörte. Anfänglich färbte sich der Kolbeninhalt hellbraun,

bis die letzten Zugaben des Chlorids Dunkelfärbung bewirkten und Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach fünf Stunden liess diese nach, was ich als Ende der Reaktion ansah. Nach dem Erkalten gab ich in das Kölbchen Eiswasser, wobei heftige Reaktion eintrat; die anfangs harzige Masse wurde dünnflüssig und hellbraun. Ich saugte sodann ab und wusch mit Wasser nach.

Das wässerige Filtrat wurde mit Äther ausgezogen, dieser hinterliess nach dem Verdampfen eine kleine Menge Öl, die stark nach Tolunitril roch, jedoch nicht näher untersucht werden konnte.

Den Nutschenrückstand, der gelbbraun und nach Cyanurbromid roch, digerierte ich zweimal mit kaltem Alkohol im Mörser, saugte ab und reinigte das Filtrat, indem ich den Alkohol abtrieb und den sich dabei abscheidenden hellbraunen Niederschlag mit dem Nutschenrückstand vereinigte. Das nach dem Entfernen des festen Körpers restierende braune Öl behandelte ich mit Wasserdampf, zog das Destillat mit Äther aus, trieb diesen ab und erhielt so eine nicht weiter untersuchte kleine Menge eines farblosen Öles, das stark nach Tolunitril roch.

Untersuchung des Nutschenrückstandes.

Derselbe war nach dem Absaugen rötlichgelb, ich wusch ihn noch mit Wasser und verdünnter Salzsäure, um alles Aluminiumchlorid zu entfernen. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser zum Entfernen der Salzsäure war der Körper sandig und hatte nach dem Trocknen im Exsikkator das Gewicht 3,3 g.

Die zur Reinigung des Rohkörpers angestellten Löslichkeitsversuche ergaben als bestes Lösungsmittel eine Mischung von zwei Teilen Toluol mit einem Teil Alkohol. Alkohol für sich erwies sich als unbrauchbar. Ich löste deshalb die ganze Menge des vorrätigen Rohmaterials in dem angegebenen Gemenge, beim Erkalten schieden sich feine rosenrote Nadeln

ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren und Kochen mit etwas Tierkohle vollständig farblos und seidenglänzend anschossen. Das Gewicht der getrockneten Krystalle betrug 0,4 g, ihr Schmelzpunkt lag über 250°. Da eine Probe auf Stickstoff positiv verlief, so bestimmte ich denselben in einer Analyse, deren Resultat folgendes war:

0,1050 g gaben 11,2 cc feuchten N bei 15° und 751 mm Bar.

Gefunden	Berechnet für C_8H_7N.
N 12,34%	11,97%

Die Erfahrungen, die ich beim Benzol unter gleichen Versuchsbedingungen gemacht, brachten mich auf die Vermutung, dass hier ein polymeres Nitril des Toluols vorliege, denn der Wert 12,34% stimmt mit dem Stickstoffgehalt des Tolunitrils innerhalb der Fehlergrenzen überein.

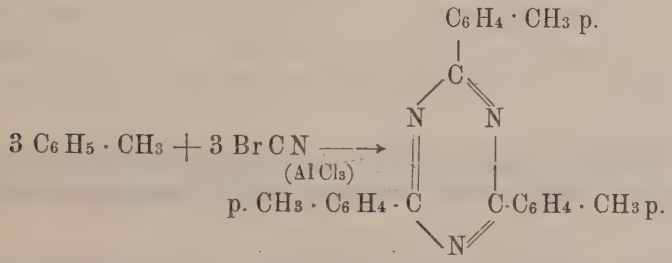
Zur näheren Beleuchtung des polymeren Nitrils und namentlich zur Ermittlung der Stellung der Nitrilgruppe innerhalb der Molekel spaltete und verseifte ich dasselbe analog der von C. Engler[1]) für Kyaphenin angegebenen Weise, nur benützte ich an Stelle der von Engler angewandten Jodwasserstoffsäure konzentrierte Salzsäure, womit die Spaltung und Verseifung ebenfalls ganz glatt verlief, während Reduktionswirkungen hiebei ausgeschlossen waren.

Verseifung des Polynitrils.

Ich erhitzte 0,2 g Substanz mit 5 cc konzentrierter Salzsäure während acht Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 220°. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnte ich den Rohrinhalt mit Wasser, wobei sich die kleinen im Rohr ausgeschiedenen Krystalle leicht lösten. Ich schüttelte nun mit Äther aus und trieb diesen ab. Die wässerige Schichte entwickelte mit Alkali stark Ammoniak, was ein Beweis für die erfolgte Umsetzung war. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine hellgelbe Masse, die sich leicht in heissem Wasser löste und hieraus

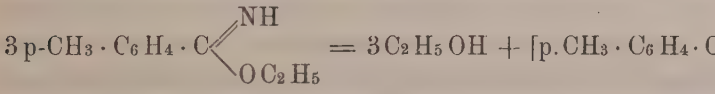
[1]) Annalen 149. 310.

als nur noch schwach gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 157° herausfiel. Das Pulver war mit Wasserdampf flüchtig. Hieraus ergab sich, dass p-Toluilsäure mir vorlag, woraus ich dann den Rückschluss auf das verseifte Nitril zog und dieses als p-Kyatolin bezeichnete.



p-Kyatolin oder p-Tritolylkyanidin.

Diese Verbindung ist bereits früher von Glocke[1]) auf ganz anderem Wege erhalten worden. Derselbe schreibt in einer Arbeit über p-Tolenylimidoäther, dass sich bei längerem Stehen des freien Imidoäthers schöne lange Nadeln aus demselben ausscheiden, die über 260° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und sich in heissem Alkohol nur schwer lösen. Ferner erwähnt er, dass dieselben die Zusammensetzung des Tolunitrils besitzen, und bezeichnet sie als Kyantolin.



Wie sich aus dem eben besprochenen Versuche ergibt, ist das von Glocke benannte Kyantolin identisch mit dem von mir aus Toluol, Bromcyan und Aluminiumchlorid dargestellten Körper, denn die von ihm bezeichneten Eigenschaften des polymeren Nitrils decken sich mit denen des von mir isolierten.

Während bei dem Benzolversuche mit Bromcyan und Aluminiumchlorid neben Kyaphenin Brombenzol entstanden

[1]) Ber. 21. 2652.

war, konnte beim Toluolversuch Bromtoluol nicht nachgewiesen werden. Als Ursache kann man annehmen, dass der betreffende Benzolversuch wegen der geringen Reaktionsfähigkeit des Benzols, bei höherer Temperatur und ohne Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff durchgeführt worden war. Dagegen waren beim Toluolversuch, dem Geruch nach zu schliessen, kleine Mengen von Tolunitril entstanden. Analoge Beobachtungen wie beim Toluol wurden bei den drei Xylolen gemacht.

Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf o-, m-, p-Xylol unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

1. o-Xylol.

Analog den bisher gemachten Versuchen löste ich in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühler und Chlorcalciumrohr in 5 g o-Xylol und 5 g Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Bromcyan 5 g und trug in Portionen 6,3 g fein gepulvertes Chloraluminium in die Flüssigkeit. Während der ganzen Dauer der Reaktion erwies sich Erwärmen auf dem Wasserbade als nötig. Wieder trat, wie schon früher bei Toluol etc. bemerkt, bei der ersten Zugabe des Chlorids Braunfärbung des Kolbeninhaltes ein, der schliesslich ganz dunkel wurde und harzige Beschaffenheit annahm. Nach fünf Stunden liess die Entwicklung von Bromwasserstoff nach, ich sah dies als Beendigung der Umsetzung an, liess deshalb das Reaktionsgemisch erkalten und versetzte alsdann den Kolbeninhalt mit Eiswasser. Da sich das Harz in Klumpen ballte, so goss ich das ganze Umsetzungsprodukt in einen Mörser und brachte dieses in innige Berührung mit dem Wasser. Die Spaltung der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid mit der organischen Substanz ging in bekannter Weise vor sich. Den sich abscheidenden rötlichbraunen Körper saugte ich ab, befreite das braune Filtrat vom Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen, zog die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit mit Äther aus, trieb diesen ab und erhielt eine geringe Menge Öl, das deutlich

nach Nitrol roch, jedoch wegen seiner geringen Quantität unberücksichtigt gelassen wurde.

Den Nutschenrückstand, der rötlichbraun war, digerierte ich viermal mit kaltem Alkohol, um die verunreinigenden harzigen Produkte vollends zu entfernen, saugte sodann ab, vertrieb den Alkohol auf dem Wasserbade und behandelte das restierende braune Öl mit Wasserdampf. Das Destillat zog ich mit Äther aus, verjagte diesen und konstatierte auch hier den Geruch nach Nitril. Von der näheren Untersuchung dieses farblosen Öles musste auch hier wegen Mangel an Material Abstand genommen werden.

Untersuchung des Nutschenrückstandes.

Nach Entfernen des alkoholischen Auszugs blieb dieser mit rotbrauner Farbe und sandig zurück, der, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet, 3,5 g wog. Nach angestellten Löslichkeitsversuchen erwies sich am geeignetsten Benzol. Ich löste deshalb die ganze verfügbare Menge darin auf, was sehr leicht vor sich ging, und kochte die Lösung während einer Stunde mit Tierkohle am Rückflusskühler, filtrierte ab und gab zu dem hellbraunen Filtrat Ligroin. Die sich abscheidenden Krystalle löste ich nochmals in etwas Benzol und erhielt beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels farblose mikroskopische Nadeln (1,1 g), die bei 204° zusammensinterten und bei 210° unter Braunfärbung schmolzen. Nachdem Stickstoff in der Substanz nachgewiesen war, stellte ich dessen Gehalt in folgender Bestimmung fest:

0,0732 g gaben 7 cc feuchten N bei 21° und 756 mm Bar.

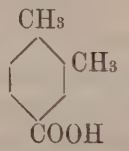
Gefunden:	Berechnet für C_9H_9N:
N 10,82 %	10,69 %

Die gefundene Menge Stickstoff stimmte mit einer Differenz von 0,13 % auf die für Xylonitril berechnete, demnach musste der vorliegende Körper ein Polyxylonitril sein, von dem es

sich nun handelte, die Stellung der Nitrilgruppe innerhalb des Moleküls zu bestimmen; zu diesem Zwecke verseifte ich die fragliche Substanz in folgender Weise.

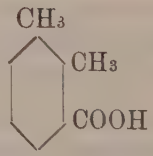
Verseifung des Polynitrils.

Ich schloss 0,2 g Substanz mit 5 cc konzentrierter Salzsäure in ein Bombenrohr und erhitzte dieses während acht Stunden auf 220°. Nach dem Erkalten versetzte ich den ganzen Rohrinhalt mit Wasser, in welchem sich die durch die Umsetzung gebildeten kleinen farblosen Krystalle lösten, zog sodann mit Äther aus, trieb diesen ab und löste den zurückbleibenden festen Körper in heissem Alkohol, dem ich etwas Wasser zugab. Da die sich ausscheidenden Krystalle kein reines Aussehen hatten, so löste ich sie nochmals auf und erhielt so eine reine Krystallisation, deren Schmelzpunkt bei 160° lag, also der schon vermuteten p-Xylylsäure entsprach.



= p-Xylylsäure

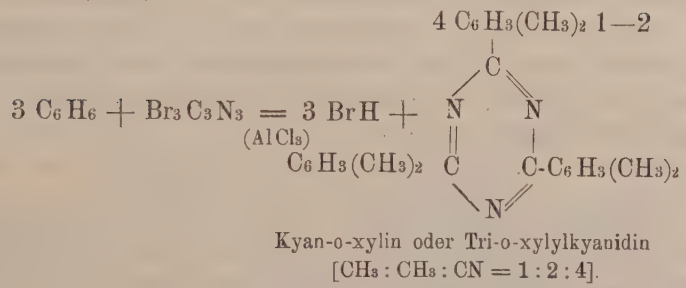
Die stellungsisomere 1-2-Dimethyl-3-benzoësäure oder α-Hemellithsäure



schmilzt bei 144°.

Dieser Verseifungsprozess bewies mir die Stellung der Nitrilgruppe als parastellig, und ich gab dem bis jetzt noch nicht bekannten Körper den Namen Kyan-o-xylin; seine Bildung geht in folgender Weise vor sich:

$$BrCN \xrightarrow[(AlCl_3)]{} Br_3C_3N_3 \text{ Cyanurbromid.}$$



Kyan-o-xylin oder Tri-o-xylylkyanidin
[$CH_3 : CH_3 : CN = 1 : 2 : 4$].

2. m-Xylol.

Ich wandte wieder 5 g m-Xylol, 5 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Bromcyan und 6,3 g Aluminiumchlorid an. Da die Art und Weise des Versuches genau mit dem eben besprochenen übereinstimmte, auch der Vorgang sich genau so abwickelte, so unterlasse ich eine eingehendere Beschreibung desselben und erwähne nur das Produkt und seine Reinigung nach Umsetzung der Aluminiumverbindung mit Eiswasser. Nach dem Absaugen und Digerieren desselben mit kaltem Alkohol blieb ein sandiger brauner Rückstand, der nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser in getrocknetem Zustande 1,8 g wog. Da sich Aceton als geeignetstes Lösungsmittel erwies, so löste ich darin die ganze Menge Rohsubstanz und kochte sie längere Zeit am Rückflusskühler mit etwas Tierkohle, filtrierte ab und erhielt aus dem Filtrat kleine farblose Blättchen, die, mit etwas Aceton gewaschen und getrocknet, bei 154—155° schmolzen. Da eine Probe auf Stickstoff positiv ausfiel, so ermittelte ich dessen Prozentsatz, wie folgt:

0,1034 g gaben 10 cc feuchten N bei 19° und 755 mm Bar.

Gefunden:	Berechnet für C_9H_9N:
N 11,04%	10,69%

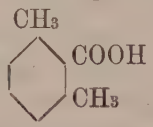
Die Vermutung, dass auch m-Xylol unter den angeführten Bedingungen ein polymeres Nitril bilde, war hiemit bewiesen, denn der für Xylonitril berechnete Stickstoffgehalt ergibt sich,

wie schon unter o-Xylol erwähnt, zu 10,69 %, was einer Differenz von 0,35 % gleichkommt.

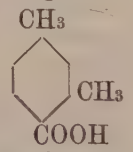
Die Stellung der Nitrilgruppe zu den Methylgruppen ergab sich durch einen Verseifungsprozess, wie anzunehmen war, als ortho- und parastellig; die Umsetzung selbst war analog der vorhergehenden.

Verseifung des Polynitrils.

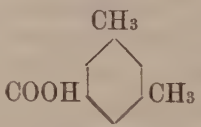
Ich schloss 0,2 g Substanz mit 5 cc konzentrierter Salzsäure in ein Bombenrohr und erhitzte dieses während acht Stunden auf 220°. Den Rohrinhalt versetzte ich nach dem Erkalten mit Wasser, worin sich die ausgeschiedenen derben Krystalle leicht lösten, zog sodann mit Äther aus, hob ihn ab und vertrieb ihn, und erhielt so eine gelbe krystallinische Masse, die sich durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln gewinnen liess, deren Schmelzpunkt 123° zeigte. Somit wäre deren Identität mit 1-3 Dimethyl-4-Benzoësäure erwiesen. Für die drei 1-3 Dimethylbenzoësäuren sind folgende Schmelzpunkte anzugeben:



Schmelzpunkt 98°

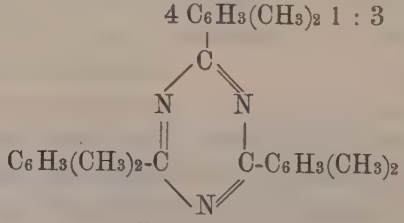


Schmelzpunkt 126°



Schmelzpunkt 166°

Die Stellung der Carboxylgruppe gab mir analog der Säure auch die Stellung der Nitrilgruppe in dem Polynitril. Dieses bezeichnete ich als Kyan-m-xylin oder Tri-m-xylylkyanidin [$CH_3 : CH_3 : CN = 1 : 3 : 4$].



Kyan-m-xylin.

Wie sich aus den Versuchen ergab, lassen sich aus o- sowie m-Xylol durch Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid die entsprechenden p-Polynitrile isolieren, was mir bei dem dritten Isomeren, dem p-Xylol, nicht gelang. Seine Begründung findet dieses negative Resultat in der Stellung der beiden Methylgruppen, da durch diese die Parastellung besetzt ist und somit die Nitrilgruppe gezwungen wäre, in o- oder m-Stellung zu den Methylgruppen zu treten, was auf diesem Wege nicht zu erreichen war. In gleicher Weise verlief ein mit Cymol gemachter Versuch; dass auch hier die Reaktion nicht im Sinne der Nitrilbildung verlief, ist ebenfalls wie bei p-Xylol aus der besetzten Parastellung zu folgern.

In kurzer Weise die gemachten Beobachtungen zusammengesetzt, ergibt, dass sich mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion aus Benzol und seinen Homologen, insoferne in diesen eine Parastellung frei geblieben, polymere Nitrile mittels Bromcyan gewinnen lassen.

Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Anisol.

1. Versuch.

In einem kleinen Kölbchen, das mit Rückflusskühler versehen war, löste ich die äquimolekularen Mengen von Bromcyan (9,8 g) und Anisol (10 g) in Schwefelkohlenstoff (30 g), liess erkalten und fügte in Portionen 12,36 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zur Lösung. Bei der ersten Zugabe färbte sich der Kolbeninhalt gelbbraun, bei weiterem Zusatz tiefbraun unter vollständigem Lösen des Chloraluminiums. Die Reaktion musste von Anbeginn durch Wärmezufuhr auf dem Wasserbade unterstützt werden. Nach vierstündigem gegenseitigen Einwirken liess die Entwicklung von Bromwasserstoff nach, ich betrachtete dies als Ende der Reaktion und liess nun das Reaktionsgemisch erkalten. Hiebei schieden sich prachtvolle, farblose, seidenglänzende Nadeln aus dem sonst braunen,

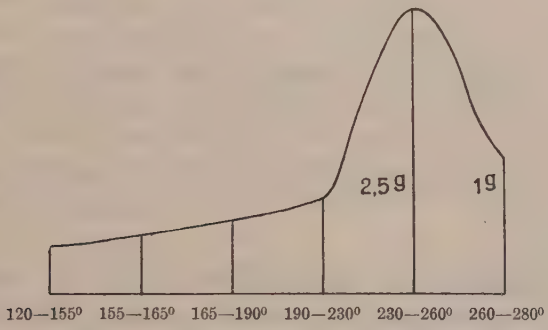
harzigen Produkte ab. Ein Reagensversuch ergab, dass diese Nadeln eine Doppelverbindung von Aluminiumchlorid mit dem Anisolkörper waren, denn auf Zusatz von Wasser zersetzten sie sich unter Abscheidung eines braunen Öles.

Ich behandelte nun den ganzen Kolbeninhalt mit Eiswasser, wartete die heftige Reaktion ab und goss das Ganze in einen Scheidetrichter, liess die untere schwere, ölige Schichte ab, zog die obere wässerige mit Äther aus und vereinigte die ätherische Lösung mit dem zuerst abgelassenen Anteil, trieb Äther und Schwefelkohlenstoff ab und trocknete das zurückbleibende braune Öl über Chlorcalcium. Hierauf fraktionierte ich dasselbe; das Thermometer stieg jedoch auch beim zweiten Durchfraktionieren kontinuierlich, was daher kam, dass ein Gemisch vorlag, dessen einzelne Bestandteile wegen der geringen Flüssigkeitsmengen nicht herausfraktioniert werden konnten. Ich beschränkte mich daher darauf, zwei Fraktionen qualitativ zu prüfen. In der Fraktion um 220° herum fand ich Brom, in der um 250° Stickstoff, beide in recht erheblichen Mengen. Wahrscheinlich lagen Brom- und Cyananisol vor, wofür der Beweis dieser Vermutung in den folgenden Versuchen erbracht wurde.

2. Versuch, ohne Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

Unter Anwendung derselben Mengen wie im vorhergehenden Versuch löste ich wieder 9,8 g Bromcyan in 10 g Anisol. Der dazu verwandte Apparat bestand aus einem Erlmaierkolben, dessen Öffnung mit Kork und Steigrohr versehen war. Zu der Lösung nun fügte ich portionsweise 12,36 g Aluminiumchlorid in fein gepulvertem Zustande unter Eiskühlung. Zuerst färbte sich die Lösung hellbraun, bei Zugabe der letzten Mengen des Chlorids trat heftige Reaktion ein unter Ausstossen von Bromwasserstoffdämpfen und Dunkelfärbung des Kolbeninhalts. Nach Beendigung der Einwirkung kühlte ich das harzige Reaktionsprodukt noch gut mit Eis

und versetzte es sodann langsam mit einem Überschuss von Wasser, dem ich Eisstückchen zusetzte. Die auf solche Weise umgesetzte Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Anisolderivat stellte eine wässerige und eine gelbe ölige Schichte dar, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die ölige Flüssigkeit trocknete ich mit Chlorcalcium und fraktionierte sie alsdann, wie aus der beistehenden graphischen Darstellung ersichtlich. Die Senkrechten des Koordinatensystems stellen die relativen Mengen der einzelnen Fraktionen dar.



Die von 120—230° reichenden Fraktionen wurden nicht weiter untersucht, da sie allzu gering waren; Fraktion 230—260° und 260—280° hingegen stellte ich in eine Kältemischung.

Fraktion 260—280°. Schon nach kurzer Zeit schied sich daraus ein gelbes krystallinisches Gemenge aus, das nach dem Abpressen auf Thon einen festen weissen Körper zurückliess. Ich krystallisierte denselben aus heissem Wasser um, woraus er beim Erkalten in weissen Nadeln anschoss. Ich trocknete diese auf Thon und fand ihren Schmelzpunkt bei 56—57°, der sich durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heissem Ligroin auf 58—59° erhöhte.

Fraktion 230—260°. Dieselbe wollte anfangs nicht erstarren; jedoch nach mehrtägigem Stehen schieden sich auch aus ihr harte weisse Nadeln aus; ich saugte diese von dem beigemengten Öle ab, wusch mit ein paar Tropfen kalten

Ligroins nach, trocknete sie auf Thon und fand deren Schmelzpunkt bei 58–59° liegend. Durch wiederholtes Abkühlen mittels Kältemischung, Absaugen etc. erhielt ich eine Gesamtmenge des Körpers von 0,35 g als prachtvolle weisse, lange Nadeln, während der nicht erstarrende ölige Teil 1,7 g wog.

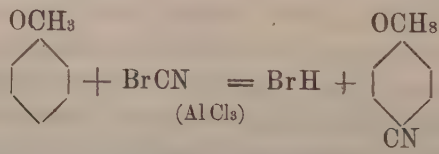
Untersuchung des bei 58—59° schmelzenden Körpers.

Die aus den Fraktionen 230—260° und 260—280° durch Abkühlen erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 58—59° wurden vereinigt und, nachdem eine Probe auf Stickstoff positives Resultat ergeben hatte, deren Gehalt an Stickstoff festgestellt.

0,1077 g geben 10,6 cc feuchten N bei 15° und 764 mm Bar.

Gefunden:	Berechnet für C_8H_7NO:
N 11,50%	11,1%

Schmelzpunkt und Analyse führten zu der Annahme, dass in diesem Körper p-Anisnitril vorliege. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist von Henry[1]) zu 56—57°, von Miller[2]) zu 61—62°, der Siedepunkt zu 223° angegeben. Die Bildung des Körpers würde nach folgender Gleichung vor sich gehen.

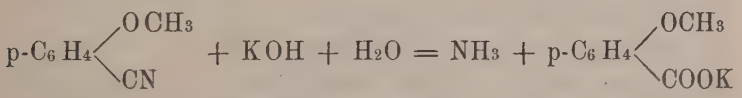


Zur näheren Identifizierung verseifte ich den von mir als p-Anisnitril bezeichneten Körper, indem ich 0,1 g Substanz in einem Reagiercylinder am Rückflusskühler mit 2 cc konzentrierter Kalilauge (1 : 3) und dem halben Volumen Alkohol versetzte und das Reaktionsgemisch solange auf dem Wasser-

[1]) Ber. 2. 667.
[2]) Ber. 22. 2796.

bade erhitzte, bis kein Ammoniak mehr entwich. Der Zusatz von Alkohol hatte nur den Zweck, die zu verseifende Substanz in innige Berührung mit dem Alkali zu bringen. Da die Einwirkung bei Wasserbadtemperatur zu langsam vor sich ging, so erhitzte ich über freier Flamme, liess sodann erkalten und extrahierte das Einwirkungsprodukt mit Äther, um unzersetztes Nitril oder Amin zu entfernen. Die beiden Flüssigkeitsschichten trennte ich im Scheidetrichter, versetzte die untere alkalische mit verdünnter Salzsäure im Überschusse, wodurch ich einen weissen, krystallinischen Niederschlag erhielt. Ich saugte ihn ab, presste auf Thon und fand, dass 0,08 g Substanz mir zur Verfügung standen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bekam ich weisse Nadeln, die nach dem Trocknen 180° als Schmelzpunkt zeigten. Nochmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel lieferte eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 183°. Der Schmelzpunkt der p-Anissäure ist von Oppenheim und Pfaff[1]) zu 184,2° (corr.) angegeben.

Zur Erläuterung der Verseifung des Nitrils diene beistehendes Schema:



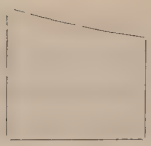
Aus obigem geht also klar hervor, dass durch die Einwirkung von Bromcyan auf Anisol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid p-Anisnitril entsteht. Die Reaktion stellt sich dadurch in gewissen Gegensatz zu der bei Benzol und seinen Homologen, wo an Stelle der einfachen Nitrile stets die polymeren Kyanidinkörper erhalten worden waren.

Untersuchung des nach dem Ausfrieren des p-Anisnitrils zurückbleibenden Öles.

Dasselbe unterwarf ich der fraktionierten Destillation, wobei ich folgende zwei Destillationsanteile erhielt:

---

[1]) Ber. 8. 893.



240—250° 250—257°

1,2 g

Da die beiden Fraktionen für sich zur Untersuchung zu wenig Material hatten, so vereinigte ich sie wieder und unterwarf sie in derselben Weise dem Verseifungsprozesse, wie eben das Nitril, da die Möglichkeit vorhanden war, dass das Öl Nitril sei, das durch Verunreinigungen flüssig gehalten wurde.

Ich versetzte die in einem kleinen Kölbchen sich befindlichen 1,2 g Substanz mit dem halben Volumen Alkohol und 10 cc Kalilauge (1 : 3) und erhitzte das Gemenge während zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts zog ich mit Äther aus, um allenfalls unzersetzte Anteile zu entfernen, trennte im Scheidetrichter und versetzte die wässerige Schichte mit verdünnter Schwefelsäure im Überschusse, saugte von dem entstandenen Niederschlage ab, zog den weissen Rückstand nochmals mit Äther aus, um das Verseifungsprodukt von beigemengtem Kaliumsulfat zu trennen, und erhielt nach dem Abdunsten des Äthers einen farblosen krystallinischen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 180° lag, der also unreine p-Anissäure war. Dieselbe bewies, dass ursprünglich Nitril vorhanden war, was meine Vermutung, das Öl sei unreines Nitril, als richtig bekundete.

3. Versuch, nochmals ohne Verdünnungsmittel.

Um die beim letzten Versuche erhaltenen niederen Fraktionen untersuchen zu können, stellte ich einen dritten Versuch in grösserem Masstabe an. In einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr löste ich 49 g Bromcyan in 50 g Anisol und gab portionenweise innerhalb

zwei Stunden die berechnete Menge von 62 g fein pulverisierten Aluminiumchlorid hinzu; das Ganze erwärmte ich zuerst auf 30°. Die ersten Anteile Chloraluminium bewirkten eine Braunfärbung des Gemisches und Entwicklung von wenig Bromwasserstoff; bei den letzten Zugaben des Chlorids erwärmte ich auf 65°, wobei sich jedoch auch dann noch keine energische Einwirkung bemerkbar machte, wie in den früheren Versuchen, hingegen merklich der Geruch nach Cyanwasserstoff auftrat Diese Erscheinung brachte mich auf die Vermutung, dass in diesem Falle weniger Nitril als früher, hingegen mehr von dem Bromderivat des Anisols sich gebildet habe, was sich später auch als richtig erwies.

Nach Ablauf von zwei Stunden hörte ich mit Erwärmen auf, liess erkalten und versetzte das harzige Produkt, welches stark nach Anisol roch, unter Eiskühlung mit Wasser. Sofort trat heftige Reaktion ein; nachdem dieselbe nachgelassen, versetzte ich mit viel Wasser und versuchte, das ganze ölige Gemisch mit Äther im Scheidetrichter auszuziehen; da die beiden Schichten sich jedoch durch entstandene Schlicker schlecht trennten, so saugte ich das Ganze in einem Buchner'schen Trichter ab, die wässerige und ätherische Flüssigkeit gingen mit hellbrauner Farbe durch, während der schwarzbraune Schlicker zurückblieb. Ich trocknete diesen auf Thon, löste das wenig einladende Produkt in heissem Alkohol, dem ich nach vollständigem Lösen noch Tierkohle zufügte. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler filtrierte ich heiss von der Kohle ab, trieb den Alkohol weg und erhielt eine kleine Menge eines Harzes, das nicht weiter untersucht werden konnte.

Die vom Schlicker befreiten Flüssigkeiten trennte ich nun im Scheidetrichter und behandelte jede für sich.

I. Wässerige Lösung.

Zuerst unterwarf ich sie der Einwirkung verschiedener Reagentien in Reagensrohrversuchen.

1) Mit Kalilauge erhitzt, entwickelte sich Ammoniak unter tiefer Violettefärbung der Flüssigkeit.

2) Bromwasser im Überschusse schied sofort einen braunen Körper ab. Derselbe ward abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und auf Thon gepresst. Da in dieser Form der Körper nicht zu verarbeiten war, weil er zu schmierig und schwarz gefärbt war, so löste ich ihn in Alkohol und kochte während einer Stunde mit Tierkohle, filtrierte und stellte das gelblich gefärbte Filtrat ins Vakuum. Nach Abdunsten des Alkohols hinterblieb ein gelbliches Öl.

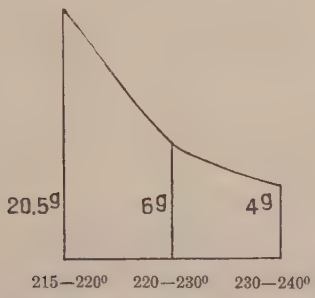
3) Eine dritte Probe versetzte ich mit Kalilauge, bis das sich anfänglich ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder zu Aluminat gelöst hatte; zog die tief violette Lösung mit Äther aus, trieb diesen, der rötlich gefärbt war, ab und erhielt als Rückstand eine kleine Menge eines schmutzig grün gefärbten Öles. Dieses nahm nach mehrtägigem Stehen harzige Form an, löste sich weder in Alkalien noch verdünnter Salzsäure, jedoch in Alkohol, und fiel dann auf Zusatz von verdünnter Salzsäure als fester weisser Körper, der weder in Salzsäure noch Alkalien löslich war.

Die Hauptmenge der Lösung versetzte ich sodann im Überschusse mit Bromwasser, filtrierte und trocknete den Rückstand auf Thon. Ich löste ihn sodann in heissem Alkohol und kochte mit Tierkohle während einer Stunde am Rückflusskühler, filtrierte und trieb den Alkohol im Vakuum ab. Zurückblieb das schon unter 2) im Vorversuch gefundene gelbe Öl. Nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator nahm es feste krystallinische Form an und war äusserst hygroskopisch. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, war der Körper jedoch noch immer zu unrein, um eine Schmelzpunktbestimmung zu ermöglichen, im übrigen auch die Menge zur weiteren Reinigung zu klein.

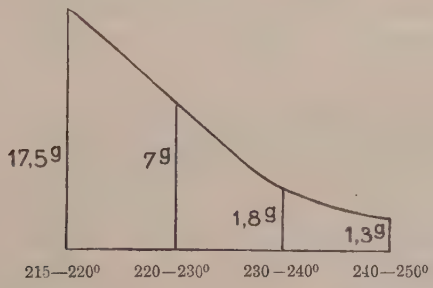
II. Ätherische Lösung.

Diese trocknete ich während einiger Stunden über Chlorcalcium, trieb sodann den Äther ab und erhielt 37,5 g eines

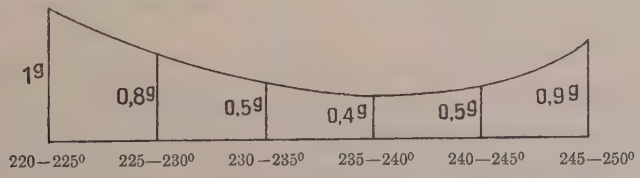
gelben Öles als Rohprodukt, welches der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.



Diese drei Fraktionen fraktionierte ich nun nochmals in Intervallen von 10 zu 10 Graden.



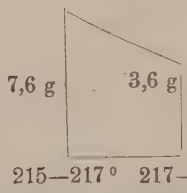
Die Fraktionen von 220—250° fraktionierte ich nun nochmals und zwar von 5 zu 5 Graden:



Zurück im Kölbchen blieb eine harzige Masse. Die Mittelfraktionen wurden nicht weiter untersucht, da, nach der Kurve zu schliessen, die bei 220—225° siedenden Anteile

dem Bromkörper, die bei 245—250° übergehenden dem Nitril entsprechen.

Die Fraktion 215—220° fraktionierte ich für sich und zwar innerhalb zwei Grade, das Ergebnis war folgendes:



Beide Fraktionen waren jedenfalls im wesentlichen identisch, vielleicht die höher siedende etwas unreiner. Von der ersten (215—217°) bestimmte ich, nachdem eine qualitative Probe das Vorhandensein von Brom erwiesen hatte, den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Brom; letzteres nach Carius durch zwölfstündiges Erhitzen der Substanz im Bombenrohr auf 270°.

1) 0,1756 g gaben 0,2845 g CO_2 und 0,0635 g H_2O
2) 0,2188 „ „ 0,2151 „ Ag Br.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für C_7H_7BrO.
C	44,18%		44,8%
H	4,02%		3,6%
Br		43,2%	42,8%

Die von mir gefundenen Werte für Halogen, Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen mit den für Monobromanisol $C_6H_4\begin{cases}Br\\OCH_3\end{cases}$ berechneten innerhalb der gestatteten Fehlergrenzen überein. Der Vorgang selbst bei der Bildung desselben verläuft in folgender Weise:

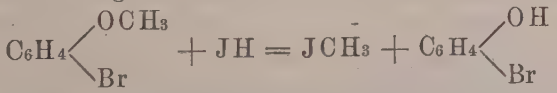
$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\H\end{cases} + BrCN \xrightarrow[(AlCl_3)]{} C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\Br\end{cases} + CNH$$

Um ausser dem Analysenresultat noch einen scharfen Beweis für die Richtigkeit meiner Behauptung an der Seite zu haben, namentlich aber, um die relative Stellung der Substituenten im Bromanisol zu ermitteln, verseifte ich den als Monobromanisol angesprochenen Körper, und als das bei dem Widerstreben des durch Verseifung entstandenen Körpers, in diesem Falle des Monobromphenols, zu krystallisieren, nicht den erwünschten Erfolg hatte, so veresterte ich das erhaltene, am Geruch deutlich als solches erkennbare Monobromphenol nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Die nähere Ausführung des Verseifungsprozesses sei in folgendem beschrieben.

Verseifung des Monobromanisols und Veresterung des gebildeten Monobromphenols.

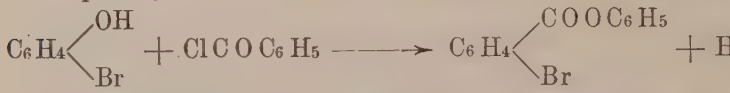
Zu diesem Zwecke übergoss ich in einem Bombenrohr 1 g des Öles mit 3—4 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1,7 und setzte das Gemisch während vier Stunden einer Temperatur von 140° aus. Als diese Zeit verstrichen, liess ich erkalten und bemerkte in dem Rohre zwei Schichten; ich spülte den Rohrinhalt in einen Scheidetrichter, entfernte mit schwefliger Säure die braune Jodfarbe, extrahierte mit Äther, zog die ätherische Lösung ab und trocknete sie über geschmolzenem Glaubersalz.

Der Vorgang während des Verseifungsprozesses wäre durch folgende Gleichung zu erklären:



Nach paarstündigem Trocknen filtrierte ich vom Glaubersalz ab, verjagte den Äther auf dem Wasserbade und erhielt als Rückstand 0,8 g eines rotbraunen Öles, das stark nach Bromphenol roch. Da dieses Öl trotz längerem Stehen im Exsikkator, und vorhergehend in einer Kältemischung, nicht erstarren wollte, so veresterte ich es mittels Benzoylchlorid

und Natronlauge, nachdem ich dasselbe vorher noch zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben, die überdestillierende, farblose, wässerig-ölige Flüssigkeit mit Äther ausgezogen, diesen getrocknet, abgetrieben und so schliesslich ein reines Produkt erhalten hatte. Das farblose Öl versetzte ich mit etwas Benzoylchlorid, etwas Wasser und einigen Tropfen Natronlauge und erwärmte gelinde. Das so erhaltene krystallinische, farblose Pulver filtrierte ich ab, wusch mit Wasser nach und trocknete es im Exsikkator. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 108—109°. Dieser Körper entspräche seiner Bildung nach dem Monobromphenylester der Benzoësäure:



Um diesen bis jetzt noch nicht bekannt gewesenen Ester als wirklichen Benzoësäurebromphenylester zu charakterisieren und zugleich die vermutete Parastellung des Broms im Ester zu beweisen, ging ich vom käuflichen p-Bromphenol aus, welches ich in derselben Weise esterifizierte.

Identifizierung des von mir dargestellten Körpers mit p-Monobromphenylbenzoësäureester.

Um ein vollständig reines p-Bromphenol zur Verfügung zu haben, fraktionierte ich das sehr unreine käufliche Produkt[1]) und sammelte zwei Fraktionen, die eine zwischen 210—235° und die zweite von 235—236°, auf. Beide in eine Kältemischung gestellt, erstarrten zu einer weissen, krystallinischen Masse. Zur Untersuchung wandte ich den Anteil, welcher zwischen 235—236° übergegangen war, an, da sein Siedepunkt dem des p-Monobromphenol entsprach. o-Bromphenol siedet bei 194—195°, m-Bromphenol bei 236—236,5° und p-Bromphenol bei 235—236°; m-Bromphenol konnte aber in dem käuflichen Produkte nicht vorhanden sein.

[1]) von Schuchardt in Görlitz.

Eine Halogenbestimmung der Fraktion 235—236° ergab folgendes Resultat:

0,0662 g gaben 0,0700 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5OBr:
Br 45,01%	46,24%

Das Analysenresultat ergab zwar, dass das zur Anwendung gekommene Material nicht ganz rein war; dennoch benutzte ich es zu dem Versuch der Esterifizierung, da mir nur wenig davon zur Verfügung stand. Ich behandelte deshalb die ganze Fraktion von 2,7 g mit etwas Wasser, Benzoylchlorid und Natronlauge im Überschusse und erwärmte das Reaktionsgemisch. Das erhaltene weisse Produkt filtrierte ich ab, wusch mit Wasser nach, bis keine alkalische Reaktion mehr nachgewiesen werden konnte, presste den Körper sodann auf Thon ab und löste ihn in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt der ausfallenden weissen, schuppigen Blättchen lag bei 104—105° und wollte sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr verändern. An Ausbeute erhielt ich 1,25 g.

Von diesem bei 104—195° schmelzenden Körper lieferte eine Halogenbestimmung Folgendes:

0,125 g gaben 0,0859 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_9O_2Br$:
Br 29,03%	28,87%

Dieser Gehalt an Halogen stimmt mit einer kleinen Differenz (0,16%) mit dem für Monobromphenylbenzoësäureester berechneten überein.

Die Differenz der Schmelzpunkte der beiden isolierten Ester rührt jedenfalls von dem noch etwas unreinen Material des käuflichen p-Monobromphenols her. Ausser dem annähernd gleichen Schmelzpunkt der beiden Ester sprach für deren Identität noch die gleiche Krystallform (dünne, farblose, fettig aussehende Blättchen), sowie deren Löslichkeitsverhältnisse. Der Einwand, dass in dem aus Anisol erhaltenen Ester die o- oder m-Verbindung vorliegen könne, wird dadurch zurück-

gewiesen, dass ihr Schmelzpunkt noch höher lag als der des Esters aus käuflichem p-Bromphenol, und dass die p-Isomeren stets die höchsten Schmelzpunkte zeigen. Demnach war an der Hand des aus käuflichem p-Monobromphenols erhaltenen Esters auch die Parastellung des aus dem Verseifungsprozesse von Bromanisol erhaltenen Bromphenols erwiesen, so dass der nächste Rückschluss die einfache Folgerung nach sich zog, dass das durch Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Anisol erhaltene Öl p-Monobromanisol war.

Aus allen drei mit Anisol angestellten Versuchen ergab sich der Schluss, dass durch Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Anisol sich sowohl das Nitril als auch das Bromderivat, beide in Parastellung, erhalten lassen, nur überwiegt je nach den Bedingungen bald das Nitril den Bromkörper und umgekehrt.

Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthylanilin.

Nachdem aus vorstehenden Versuchen das Verhalten von Bromcyan gegen Benzol und seine Homologen bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid erkannt worden war, blieb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Bromcyan auf aromatische Amine vielleicht schon ohne Aluminiumchlorid in ähnlicher Weise zu wirken vermöchte. Die zwei mit dem Dimethyl- und Diäthylanilin angestellten Versuche bezeugten, dass Bromcyan thatsächlich auch mit aromatischen, tertiären Aminen Nitrile zu bilden vermag, jedoch in ganz unerwarteter Weise, indem nämlich ein Alkylrest als Bromalkyl heraus-, dafür der Nitrilrest —CN eintritt und sich das entstandene Bromalkyl sofort an eine noch nicht angegriffene Molekel von Dimethyl- oder Diäthylanilin anlagert unter Bildung von Trialkylphenylammoniumbromid; z. B.:

1) $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + BrCN = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix} + CH_3Br.$

2) $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3Br = C_6H_5N(CH_3)_3Br.$

Das von mir dargestellte, bis jetzt noch nicht bekannt gewesene Nitril $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$, welches als Methylcyananilid bezeichnet werden kann, entspricht dem von Cloëz und Cahours[1]) isolierten Äthylcyananilid, welches wieder identisch ist mit dem aus Diäthylanilin und Bromcyan von mir gewonnenen, jedoch sind beide Darstellungsmethoden insoferne verschieden von einander, als Cloëz und Cahours zu demselben Resultate durch Einwirkung von Chlorcyan auf Äthylanilin gelangten, ohne dabei scheinbar auch ein Additionsprodukt vorgefunden zu haben. Den quarternären Ammoniumkörper hingegen haben A. Claus und Rautenberg,[2]) sowie Staedel[3]) schon erkannt, und zwar die beiden ersteren durch 20stündiges Erhitzen von Bromamyl mit Dimethylanilin im Rohr auf 150—160°, wobei sie infolge eines merkwürdigen Gruppenaustausches zwischen Methyl- und Amylbildung von Methylamylanilin und Methylbromid- zum Trimethylphenylammoniumbromid gelangten:

1) $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + C_5H_{11}Br = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix} + CH_3Br$

2) $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3Br = C_6H_5N(CH_3)_3Br.$

Staedel gewann es durch Umsetzung von Acetylbromid mit Dimethylanilin neben Methylacetanilid:

---

[1]) Annalen 90. 94.
[2]) Ber. 14. 621.
[3]) Ber. 19. 1947.

1) $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3 \cdot CO\,Br = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3\,Br$

2) $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3\,Br = C_6H_5N(CH_3)_3\,Br.$

Diese Bildungsweisen des Trimethylphenylammoniumbromids von Claus und Rautenberg, sowie von Staedel sind nicht in Beilsteins Handbuch übergegangen und mir nur durch einen Zufall bekannt geworden.

Sehr auffallend und der Nacharbeitung bedürftig erscheint eine Angabe von Merz und Weith,[1]) wonach durch Einwirkung von Jodcyan auf Dimethylanilin unter Selbsterwärmung Monojoddimethylanilin $C_6H_4J \cdot N(CH_3)_2$ entstehen soll. Das Jodcyan würde sich dadurch in schroffen Gegensatz zum Bromcyan setzen.

Einwirkung von Bromcyan auf Dimethylanilin.

Um mich zu überzeugen, ob Bromcyan im stande ist, auf Dimethylanilin einzuwirken, schloss ich 5 g Bromcyan mit der bimolekularen Menge von 11,4 g Dimethylanilin in ein Bombenrohr und erhitzte das Gemenge während einer Stunde in einer Wasserbadkanone auf 100°. Als ich die Röhre herausnahm, bestand der Inhalt derselben aus einer Krystallmasse, welche von einer öligen Flüssigkeit tief blau gefärbt war. In der Röhre selbst war kein Druck vorhanden.

Die Krystalle konnten durch Waschen mit Äther vollständig farblos erhalten werden, ihr Schmelzpunkt lag bei 204°; ferner machte ich die Beobachtung, dass sie sehr hygroskopisch waren. Ausser diesem ätherunlöslichen Körper hatte sich noch ein zweiter in Äther löslicher gebildet, der sich aus der ätherischen Mutterlauge in blätterigen Krystallen ausschied; dieser schmolz schon bei Handwärme. Eine

[1]) Ber. 10. 757.

Trennung dieser beiden Reaktionsprodukte war nach ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther leicht zu erreichen, und somit unterwarf ich, wie gleich besprochen werden soll, grössere Mengen von Bromcyan und Dimethylanilin der gegenseitigen Einwirkung, um genügendes Material zur Untersuchung in Bereitschaft zu haben.

Eine grosse Bombenröhre füllte ich mit 100 g Dimethylanilin, das ich vor Ansetzen des Versuches frisch destilliert hatte, und trug in dieses 43,8 g Bromcyan (2 Mol. : 1 Mol.) ein. Hiebei bemerkte ich, was mir im Vorversuch nicht aufgefallen war, dass beide Körper schon in der Kälte auf einander einzuwirken vermögen. Das Bromcyan löste sich nämlich von selbst auf, die ganze Flüssigkeitsmenge erwärmte sich etwas, färbte sich grün und plötzlich stiegen durch die ganze Flüssigkeitssäule grosse Gasblasen, die, sich der Oberfläche nähernd, immer kleiner, also absorbiert wurden. Diese bestanden, wie sich später herausstellte, aus Brommethyl (Siedepunkt 4,5°). Kurz nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hatte, begannen an der Glaswandung farblose Krystalle anzuschiessen, die bald den ganzen Rohrinhalt in ein krystallinisches Aggregat umwandelten. Nachdem die Hauptreaktion so ihr Ende gefunden hatte, schloss ich die Röhre und erhitzte sie noch während einer Stunde in der Wasserkanone auf 100° zur völligen Umsetzung. Nach dem Erkalten der Bombenröhre öffnete ich sie — es war kein Druck vorhanden — und brachte den ganzen Rohrinhalt schnell auf einen Saugtrichter, saugte rasch ab, wusch mit Äther nach bis fast zur vollständigen Entfärbung der Krystallmasse und trocknete diese auf Thon über konzentrierter Schwefelsäure. Ihre nähere Erörterung findet dieselbe unter „a) in Äther unlöslicher Teil“. Das Filtrat befreite ich vom Äther durch Abdunsten desselben; zurückblieb nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, die durch ein tief blaues Öl verunreinigt war. Zur weiteren Besprechung gelangt dieses Reaktionsprodukt unter der Überschrift „b) in Äther löslicher Teil“.

a) In Äther unlöslicher Teil.

Um diesen von den noch anhaftenden Verunreinigungen zu trennen, löste ich denselben auf Grund verschiedener Löslichkeitsversuche in heissem Alkohol, filtrierte die Lösung ab und überschichtete das schwach blaue Filtrat mit Äther bis zur Trübung. Hiedurch erhielt ich nach kurzem Stehenlassen fast farblose Nadeln, die, nochmals gelöst und wieder mit Äther gefällt, schliesslich nach dem dritten Male vollständig farblos waren. Durch langsames Krystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich grosse harte Prismen, die sehr hygroskopisch, von äusserst bitterem Geschmack waren; ihr Schmelzpunkt lag bei 213—214°. Das Gewicht des gereinigten Körpers betrug 14 g. Aus den verschiedenen Mutterlaugen liess sich durch Eindunsten ein tief blaues Öl erhalten; von einer Untersuchung desselben musste jedoch Abstand genommen werden, da es trotz mehrwöchentlichem Stehen im Vakuum nicht zum Erstarren zu bringen war und die physikalische Beschaffenheit zu einer näheren Untersuchung nicht einladend war.

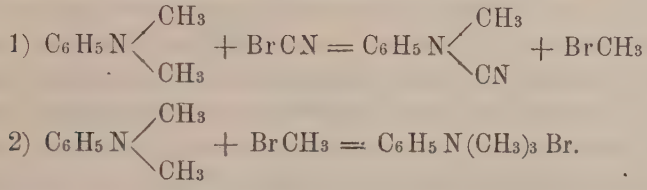
Nach vollständigem Trocknen der Krystalle bestimmte ich deren Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom.

1. 0,1492 g gaben 0,2730 g CO_2 und 0,0883 g H_2O.
2. 0,2628 „ „ 15 cc feuchten N bei 14° und 743 mm Bar.
3. 0,2118 „ „ 0,1882 g AgBr.

	Gefunden:			Berechnet für $C_9H_{14}BrN$:
	1.	2.	3.	
C	49,89%			49,9 %
H	6,58%			6,48 „
N		6,47%		6,48 „
Br			37,77%	37,04 „

Diese gefundenen Werte stimmten mit den für Trimethylphenylammoniumbromid berechneten überein, so dass ich die Bildung dieses Körpers annahm, dessen Entstehung leicht zu erklären war. Es trat einfach durch das Bromcyan Substitution einer Methylgruppe im Dimethylanilin durch die Nitrilgruppe

ein, und das frei gewordene Brommethyl hatte sich sogleich an eine noch unzersetzt gebliebene Molekel des Amins unter Bildung der Ammoniumverbindung angelagert.



Daher erklärt sich auch das vollständige Ausbleiben eines Druckes innerhalb der Bombenröhre.

Um die gemachte Annahme, dass der in Äther unlösliche krystallinische Körper Trimethylphenylammoniumbromid sei, in ihrer vollen Richtigkeit ausser den Analysenresultaten zu begründen, spaltete ich den Körper durch trockene Destillation in seine Komponenten, welch letztere mir sodann in Gestalt von Brommethyl und Dimethylanilin als Beweismaterial dienten.

Die Zersetzung selbst führte ich auf folgende Weise durch: Ich brachte 3 g Substanz in einen Reagiercylinder, der in ein Ölbad tauchte und mit seinem oberen Ende mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, der mit heissem Wasser beschickt war. Das obere Ende des Kühlers wiederum war mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung ein nach abwärts gebogenes Rohr tauchte und mit einem Reagiercylinder durch doppelt gebohrtem Kork in Kommunikation stand. Diese zweite Epruvette sollte entstandenes Brommethyl aufnehmen und war, da dieses schon bei 4,5° siedet, von einer Kältemischung umgeben, während Bromwasserstoff mit Hilfe der zweiten Bohrung durch eine nach abwärts gebogene Glasröhre auf Wasser geleitet werden konnte. Nach Zusammenstellung des Apparates erhitzte ich das Ölbad auf 240°. Die Substanz schmolz zu einer farblosen Flüssigkeit, die kontinuierlich durch den Kühler wieder in das Zersetzungsgefäss zurückfloss. Abspaltung von Bromwasserstoff fand nicht statt,

hingegen hatte sich nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen des Körpers in dem mit Eis gekühlten Cylinder etwas Brommethyl kondensiert, welches an seinem Geruch, an seiner Flüchtigkeit bei Handwärme und an der Grünfärbung der Flamme erkannt wurde. In dem auf 240° erhitzten Röhrchen selbst war beim Abkühlen die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ich saugte dieselbe ab und wusch mit Äther nach, aus welchem ich beim Abdunsten etwas Dimethylanilin erhielt; welches ausser an seinem Geruch auch an seinem Siedepunkt 192° festgestellt wurde. Die auf dem Trichter zurückgebliebene Masse liess sich aus Alkohol umkrystallisieren und schied sich in Krystallen vom Schmelzpunkt 213—214° ab, also aus unzersetztem Ausgangsmaterial bestanden. Aus diesem Spaltungsversuche geht also hervor, dass ein Körper vorlag, der durch Erhitzen in Dimethylanilin und Brommethyl zerlegt werden konnte, demnach Trimethylphenylammoniumbromid sein musste, worauf auch die Analysenresultate hinwiesen:

$$C_6H_5N(CH_3)_2Br = C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3Br.$$

Weshalb die Verbindung sich nur in so geringer Menge in ihre Komponenten gespalten, hatte darin seinen Grund, dass die beiden Spaltungsprodukte durch ihren tieferen Siedepunkt die Reaktionstemperatur in mit ihrer Menge zunehmendem Masse herabdrückten und sich ausserdem bei der tieferen Temperatur, welche innerhalb des Kühlers herrschte, immer wieder zu dem ursprünglichen Körper vereinigten.

Als Anschluss an dieses eine Umsetzungsprodukt zwischen Bromcyan und Dimethylanilin, welches erst entstehen konnte, nachdem im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + BrCN = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix} + BrCH_3$$

Brommethyl und gleichzeitig das Cyanmethylanilin entstanden war, finde jetzt der „in Äther lösliche Teil“ seine Besprechung.

b) In Äther löslicher Teil.

Die nach dem Abtreiben des Äthers zurückbleibenden Krystalle versuchte ich von dem sie verunreinigenden blauen Öle zu befreien, was mit Hilfe von Chloroform und Ligroin leicht gelang. Ich übergoss zu diesem Zwecke die ganze Masse mit kaltem Chloroform, es lösten sich sowohl Krystalle als Öl, doch liess sich auf Zusatz von Ligroin das Öl vollständig zu Boden schlagen, während der gewünschte Körper in der farblosen Chloroformlösung blieb. Durch Dekantieren von der unteren öligen Schichte und Einstellen in eine Kältemischung liessen sich aus der Chloroformlösung vollständig farblose Blättchen erhalten, die nach dem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure 23 g wogen und bei 31—32° schmolzen. Das Öl selbst wurde nicht berücksichtigt, da seine Menge zu gering war.

Von diesem bei 31—32° schmelzenden Körper, in welchem ich das Nitril $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$ vermutete, bestimmte ich nach vorausgegangener Probe auf Stickstoff, dessen Gehalt, sowie auch den an Kohlenstoff und Wasserstoff, deren Analysenresultate mit denen für das Nitril berechneten übereinstimmten.

1. 0,1204 g gaben 0,3211 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

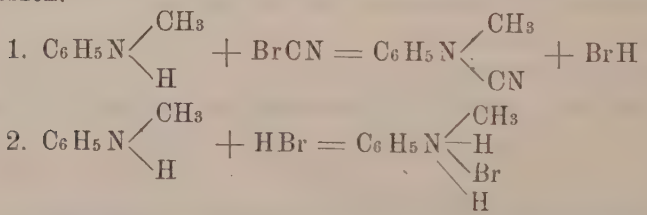
2. 0,1279 „ „ 23,7 cc feuchten N bei 14° und 741 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_8N_2$:
	1.	2	
C	72,73%		72,72%
H	6,32 „		6,06 „
N		21,25%	21,21 „

Um in gleicher Weise wie bei Trimethylphenylammoniumbromid ausser dem Analysenresultate noch einen zweiten Anhaltspunkt für die richtige Annahme der Formel $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$ zu haben, liess ich

Monomethylanilin und Bromcyan

aufeinander einwirken und erhielt auf diese Weise denselben bei 31—32° schmelzenden Körper neben dem bisher noch nicht dargestellten bromwasserstoffsauren Monomethylanilin, dessen Existenz durch eine Halogenbestimmung festgestellt wurde. Der Vorgang musste, sollte wieder das Nitril entstehen, in analoger Weise wie beim Dimethylanilin vor sich gehen, nur dass in diesem Falle sich neben Bromwasserstoff an eine zweite Molekel Monomethylanilins anlagerte. Hiemit war auch die Richtigkeit meiner Annahme für das gebildete Nitril und indirekt auch für den Ammoniumkörper bewiesen, dessen praktischen Beweis folgende Ausführungen ergänzen.



Ich löste 2 g reinen Monomethylanilins in der dreifachen Menge Äther und setzte die berechnete Menge 0,9 g Bromcyan hinzu. Die Reaktion fand in einem mit Rückflusskühler verbundenen Reagiercylinder statt. Das Bromcyan löste sich in der Flüssigkeit auf unter Entwicklung von Gasblasen, welche aus Bromwasserstoff bestanden und beim Durchstreichen der Flüssigkeit absorbiert wurden. Nach ungefähr fünf Minuten trübte sich der Rohrinhalt milchweiss, nach weiteren zwanzig Minuten schied sich ein hellgelbes Öl aus, das nach kurzer Zeit erstarrte, und zugleich durchsetzte sich die ganze Reaktionsmasse mit feinen, weissen Nadeln. Ich brachte dieselben rasch auf einen Trichter, saugte ab, wusch mit trockenem Äther nach und trocknete die zurückbleibenden hygroskopischen Krystalle über Schwefelsäure. Nach einigen Stunden gewogen, hatten sie das Gesamtgewicht 1,5 g. Eine Brombestimmung gab folgende Werte:

0,2888 g gaben 0,2827 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}NBr$:
Br 41,65%	42,55%

Aus diesen Daten zog ich den Schluss, dass sich Bromwasserstoff an Monomethylanilin angelegt habe unter Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes. Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Prozentgehalt erklärt sich aus der starken Hygroskopie des Körpers. Als weiterer Beweis für diesen Verlauf der Reaktion diente mir das Verhalten von konzentrierter Kalilauge auf die fragliche Substanz. Diese schied nämlich sofort ein farbloses Öl aus, das deutlich den Geruch nach Monomethylanilin besass, während Bromkalium aus der vom Öl befreiten Lösung auskrystallisierte und als solches isoliert wurde.

Das ätherische, vom bromwasserstoffsauren Monomethylanilin befreite Filtrat schüttelte ich zweimal mit verdünnter Salzsäure zum Entfernen von unzersetztem Monomethylanilin aus, und trocknete die ätherische Lösung mit Pottasche über Nacht; verjagte nach dem Abfiltrieren den Äther und erhielt als Rückstand ein gelbliches Öl, das in einer Kältemischung krystallinisch erstarrte und den Schmelzpunkt 29—30° zeigte, denselben jedoch nach Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin auf 31—32° erhöhte. Das Gewicht betrug 0,2 g.

Dadurch war die Identität dieses aus Monomethyanilin und Dimethyanilin gewonnenen Körper verwiesen und das Produkt als Methylcyananilid $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$ bezeichnet und erkannt.

Einwirkung von Bromcyan auf Diäthylanilin.

Auf das Diäthylanilin scheint Bromcyan in nicht so energischer Weise einzuwirken als auf das Dimethylanilin, da in der Kälte absolut keine Veränderung der beiden Körper wahrgenommen wurde und nach dem Erhitzen neben viel

unzersetztem Diäthylanilin nur eine kleine Menge des Additionsproduktes — Triäthylphenylammoniumbromid $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$ — und etwas mehr an Äthylcyananilid $C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}$ entstanden war. Immerhin kann der Vorgang als analog mit dem bei Dimethylanilin bezeichnet werden. Den Verlauf selbst neben Angaben der Analysendaten erläutern die folgenden Daten.

Eine Bombenröhre wurde mit 50 g frisch destillierten Diäthylanilins gefüllt und in dasselbe 17,7 g BrCN als semimolekulare Menge eingetragen. In der Kälte nahm ich gar keine Veränderung wahr, ich schloss deshalb die Röhre und erhitzte sie eine Stunde lang auf 100°; als auch dann noch keine Reaktion bemerkbar war, setzte ich den Rohrinhalt während weiterer sechs Stunden derselben Temperatur aus. Nach dem Erkalten und Öffnen der Röhre stellte es sich heraus, dass kein Druck in derselben war, jedoch sich auch kein Geruch nach Bromcyan mehr bemerkbar machte. Den vollständig flüssigen, grünen Rohrinhalt goss ich in einen Scheidetrichter und setzte das gleiche Volumen an Wasser und das halbe Volumen an Äther zu, schüttelte kräftig durch und trennte die wässerige von der ätherischen Schichte, die ich getrennt von einander untersuchte. Der Zusatz von Wasser und Äther hatte den Zweck, die gebildete Ammoniumverbindung in wässerige Lösung zu bringen, während unzersetztes Diäthylanilin neben Nitril in den Äther ging.

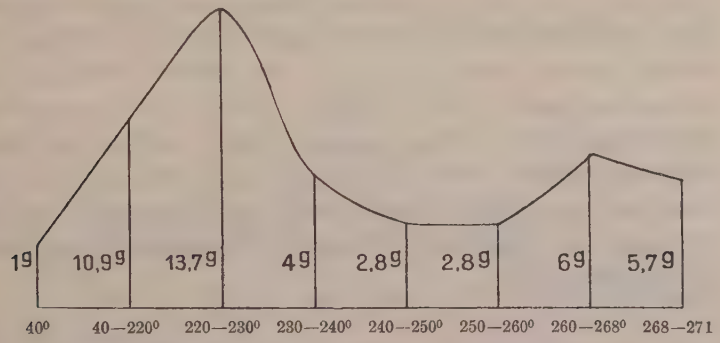
Untersuchung der wässerigen Lösung.

Ich dampfte dieselbe auf dem Wasserbade ein und erhielt als Rückstand eine kleine Menge eines gelblichen, krystallinischen Körpers, den ich in kaltem Wasser löste und dessen Lösung ich ins Vakuum stellte. Die sich ausscheidenden Krystalle presste ich auf Thon und stellte sie in den Exsikkator, da sie sehr hygroskopisch waren. Das Gewicht des Körpers betrug 0,27 g.

Diese Menge war für eine vollständige Reinigung nicht hinreichend; andererseits das Material aber noch zu unrein, um eine Analyse damit auszuführen. Ich begnügte mich daher damit, darin durch die qualitative Probe Brom nachzuweisen, und nahm in Analogie mit dem Dimethylversuche an, dass hier Triäthylphenylammoniumbromid $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$ vorlag.

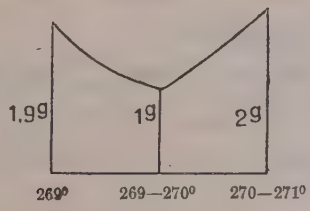
Untersuchung der ätherischen Lösung.

Beim Abtreiben des Äthers trat bei einer Temperatur von 40° plötzlich der Geruch nach Bromäthyl auf; ich unterbrach deshalb sofort das Erwärmen und goss die ganze Flüssigkeitsmenge in einen Fraktionskolben, aus welchem ich folgende Fraktionen destillierte:



Die bei 40° übergehende Fraktion bestand aus Bromäthyl welches an der Höhe seines Siedepunktes, seinem Geruch und an der Grünfärbung der Flamme erkannt wurde.

Die höher, bei etwa 220° übergehenden Anteile waren unzersetztes Diäthylanilin die höheren wurden nochmals fraktioniert destilliert:



Von den drei Fraktionen, welche im wesentlichen identisch waren, wählte ich die mittlere (269—270°) zur Bestimmung ihres Gehaltes an Stickstoff und erhielt ein Resultat, das mit dem für Äthylcyananilid übereinstimmte.

0,0640 g gaben 10,8 cc feuchten N bei 18° und 759 mm Bar.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}N_2$:
N 19,46%	19,18%

Den gefundenen Daten zufolge und nach dem Siedepunkt waren die von 269—270° übergehenden Fraktionen Äthylcyananilid $C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ CN\end{matrix}$, dessen Siedepunkt Cloëz und Cahours[1]) zu 271° bestimmt haben, und somit erwiesen, dass auch Diäthylanilin mit Bromcyan sich unter Bildung des Nitrils umsetzt, sowie dass eine kleine Menge Triäthylphenylammoniumbromid dabei entsteht. Weshalb die Ammoniumverbindung nicht in gleich grossen Mengen wie bei Einwirkung auf Dimethylanilin erzeugt wird, hat wohl darin seinen Grund, dass das abgespaltene Äthylbromid kein so grosses Additionsvermögen an Diäthylanilin besitzt als das analoge Methylbromid an Dimethylanilin.

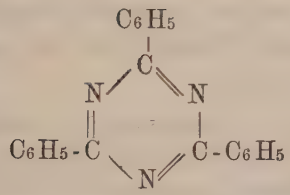
Zusammenstellung der Resultate.

Aus vorliegenden Ergebnissen lässt sich die Thatsache feststellen, dass Bromcyan unter Beihilfe von Aluminiumchlorid auf Benzol und seine Homologen in der Weise einzuwirken vermag, dass die Nitrilgruppe in den Kohlenwasserstoff tritt unter Bildung eines polymeren Nitrils und gleichzeitigem Austritt von Bromwasserstoff.

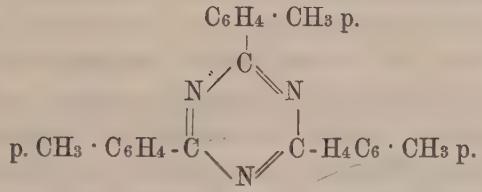
So bildet sich aus Benzol, Bromcyan und Aluminiumchlorid Kyaphenin:

---

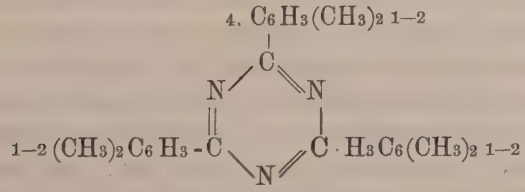
[1]) Annalen 90. 94.



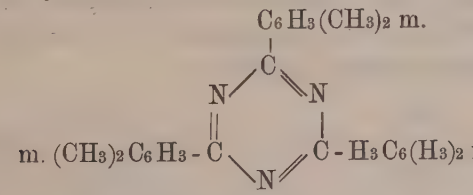
Aus Toluol, Bromcyan und Aluminiumchlorid p-Kyatolin:



Aus o-Xylol, Bromcyan und Aluminiumchlorid Kyan-o-xylin:



Und aus m-Xylol, Bromcyan und Aluminiumchlorid Kyan-m-xylin:



p-Xylol widerstrebte der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid im Sinne seiner Isomeren, was sich aus der schon besetzten Parastellung leicht erklären lässt.

Zu gleicher Zeit ist es bei einem mit Benzol angestellten Versuche gelungen, Monobrombenzol, wenn auch nur in ge-

ringer Menge, zu isolieren, während Toluol, o- und m-Xylol neben den polymeren Nitrilen noch kleine Quantitäten von einfachen Nitrilen lieferten.

In den mit Anisol angestellten Versuchen gelangte ich zu dem Schlusse, dass Bromcyan mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf dasselbe in zweierlei Weise zu wirken vermag und zwar im Sinne der Bildung von p-Bromanisol sowohl als auch im Sinne der Nitrilbildung, so dass es in der Hand des Operierenden liegt, die Reaktion bald in der einen Richtung, bald in der anderen verlaufen zu lassen.

Was die Einwirkung von Bromcyan allein auf Dimethyl- und Diäthylanilin betrifft, so haben die Versuche ergeben, dass in beiden Fällen die Reaktion in der Weise verläuft, dass sich zuerst Methyl- resp. Äthylcyananilid bildet, und das hiebei abgespaltete Brommethyl beziehungsweise Bromäthyl sich an eine noch nicht angegriffene Molekel Dimethyl- resp. Diäthylanilin anlagert unter Bildung eines Trialkylphenylammoniumbromids. Zugleich wurde wahrgenommen, dass Dimethylanilin in weitaus energischerer Weise von Bromcyan angegriffen wird, als dies beim Diäthylanilin der Fall ist, was seinen Grund darin hat, dass das infolge der Nitrilbildung abgespaltene Bromäthyl nicht die grosse Additionsfähigkeit zu Diäthylanilin besitzt, als dies umgekehrt beim Brommethyl dem Dimethylanilin gegenüber der Fall ist. Die Art und Weise, wie die Reaktion vor sich geht, wird durch beistehendes Schema erläutert:

1. $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + BrCN = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix} + CH_3Br.$

2. $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3Br = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\Br\end{matrix}$

Trimethylphenylammoniumbromid.

3. $C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + BrCN = C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix} + C_2H_5Br.$

4. $C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5Br = C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\Br\end{matrix}$

Triäthylphenylammonium-bromid.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor **Dr. Roland Scholl** im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, Herrn Professor **Dr. Roland Scholl** für die wertvollen Ratschläge und die freundliche Unterstützung, welche mir derselbe während meiner Arbeit jederzeit zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es ist mir ferner eine angenehme Pflicht, dem Vorstand des chemischen Laboratoriums, Herrn Geheimrat Professor **Dr. C. Engler,** meinem hochgeschätzten Lehrer, für sein mir während meiner Studienzeit stets erwiesenes Wohlwollen und freundliches Interesse meinen innigsten Dank abzustatten.

Meinen verbindlichsten Dank auch Herrn Professor **Dr. E. Dieckhoff** für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Entgegenkommen.